

Grüne Stromlose Synthese von Gold, Palladium und Platin Nanostrukturen

Green Electroless Synthesis of Gold, Palladium and Platinum Nanostructures

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

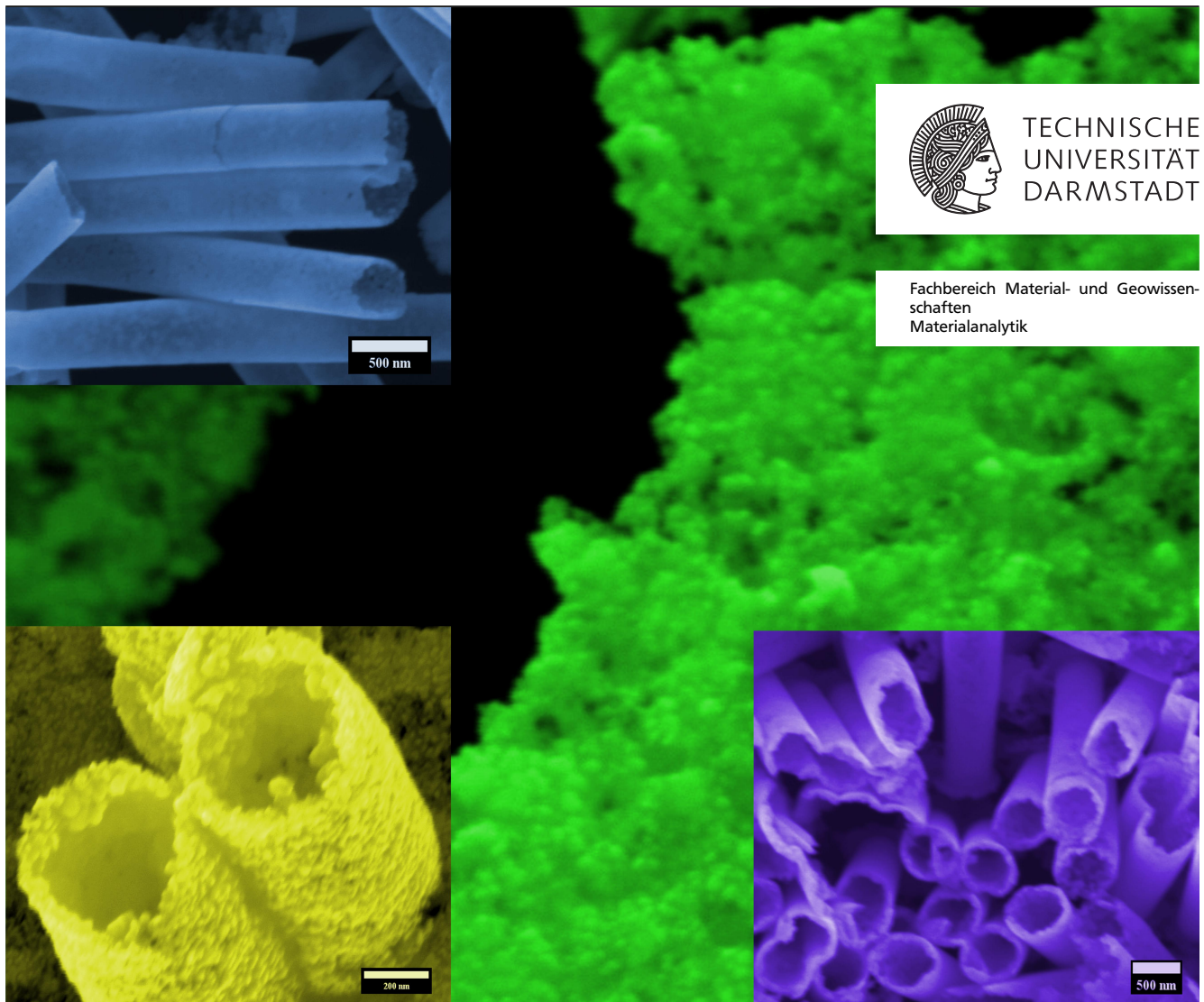
genehmigte Dissertation von M. Sc. Eva-Maria Felix aus Frankfurt am Main Höchst

Tag der Einreichung: 17. Dezember 2015, Tag der Prüfung: 15. Februar 2016

Februar 2016 — Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

2. Gutachten: Prof. Dr. Jörg J. Schneider



Grüne Stromlose Synthese von Gold, Palladium und Platin Nanostrukturen
Green Electroless Synthesis of Gold, Palladium and Platinum Nanostructures

Genehmigte Dissertation von M. Sc. Eva-Maria Felix aus Frankfurt am Main Höchst

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

2. Gutachten: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Tag der Einreichung: 17. Dezember 2015

Tag der Prüfung: 15. Februar 2016

Februar 2016 — Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-53402

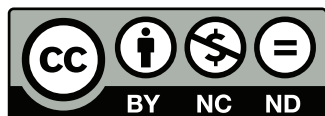
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5340>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 29. Februar 2016

(E.-M. Felix)

Der Mensch ist erst wirklich tot, wenn niemand mehr an ihn denkt.

Bertholt Brecht

In Erinnerung an Franz Felix

In der Wissenschaft gleichen wir allen nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unserem Auge erstreckt.

Sir Isaac Newton

Zusammenfassung

In der modernen Materialwissenschaft gewinnt der Bereich der Nanotechnologie immer mehr an Bedeutung, wobei das Hauptaugenmerk auf den Anwendungsbereichen der Elektronik, Katalyse, Energiegewinnung und Sensorik liegt.

Die traditionelle und etablierte Synthesemethode der stromlosen Metallabscheidung bietet die Möglichkeit Metall Nanoröhren herzustellen. Die Verwendung von Polymer Folien als Template ermöglicht die Variation des Porendurchmessers und der Länge der Nanoröhren. Die Bestrahlung der Polymertemplate mit schweren Ionen erzeugt Schadenszonen im Polymer. Die Schadenszonen können über einen Ätzprozess zu Poren ausgeweitet werden. Mit Hilfe der Syntheseschritte der Sensibilisierung- und Aktivierung werden Silber Keime auf die Oberfläche des Polymers aufgebracht, die für eine Metallabscheidung innerhalb der Poren nötig sind.

In den traditionellen Synthesen der Nanoröhren werden häufig gefährliche und giftige Chemikalien (Cyanide, Hydrazin oder Natriumborhydrid) eingesetzt. Die Sensibilisierung und Aktivierung beruht ebenfalls auf ätzenden und umweltschädlichen Chemikalien.

An diesem Punkt knüpft die Aufgabenstellung dieser Arbeit an. In den letzten 20 Jahren wurde die chemische Gemeinschaft dazu aufgerufen neue Synthesewege für Chemikalien zu entwickeln, die weniger schädlich für den Menschen und dessen Umwelt sind. Diese Konstruktionsphilosophie ist bekannt unter dem Begriff *Grüne Chemie* und im Vordergrund steht das Designen von chemischen Prozessen. Das Konzept beinhaltet ebenfalls Hilfsmittel, wie die Chemie in einem umweltfreundlichen Sinne gestaltet werden kann. Die *12 Prinzipien der Grünen Chemie* sind Richtlinien für Chemiker damit das Ziel der Umweltfreundlichkeit erreicht werden kann.

Der erste Teil dieser Arbeit kombiniert die Nanotechnologie mit der *Grünen Chemie*. Basierend auf den *12 Prinzipien der Grünen Chemie* wird die traditionelle Methode modifiziert und die giftigen Chemikalien gegen ungiftige ersetzt. Drei weitere Prinzipien werden ebenfalls umgesetzt: Abfallverminderung, Atom Ökonomie und Energieeffizienz. Mit Hilfe dieser umweltfreundlichen Abscheidungslösungen werden Gold, Palladium und Platin Nanoröhren hergestellt.

Die synthetisierten Strukturen von Gold und Palladium Nanoröhren zeigen vielversprechende Eigenschaften als weiterentwickelte Katalysatoren. Deren katalytische Eigenschaften werden in der Modellreaktion der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mithilfe von Natriumborhydrid getestet. Die Gold Nanoröhren können ebenfalls als Elektrokatalysator eingesetzt werden. Ihre exzellenten Eigenschaften werden in der elektrochemischen Detektion von Wasserstoffperoxid deutlich. Die Palladium und Platin Nanoröhren werden in einem Methanol und Ethanol Prozess getestet.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschreibt die Verwendung der hergestellten als Glucose Sensoren.

Der letzte Teil befasst sich mit Biotemplaten. Nachdem die Synthesen optimiert wurden, wird eine Alternative zur Polycarbonat Folie gesucht. Neben Baumwollfasern und Blättern ist es möglich das Biopolymer Polylactide mit einem Metallfilm zu beschichten. Die Polylactid Folie wurde auf ihre Beständigkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln getestet. Desweiteren konnte die Polylactid Folien in Rossendorf mit schweren Ionen bestrahlt werden, sodass erste Experimente zum Ätzverhalten in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wurden. Hierbei wurde versucht bei geringen Temperaturen und Konzentrationen der Ätzlösungen zu arbeiten um die grünen Prinzipien auch hier umzusetzen.

Abstract

In modern materials science the field of nanotechnology is gaining more importance with regard to application areas such as electronic, catalysis, energy conversion and sensing.

The traditional and well-established synthesis method of electroless plating offers a facile synthesis route to high-aspect ratio metal nanotubes. By using polymer foils as templates it is possible to vary pore diameter and length of nanotubes. The irradiation with heavy ions produces tracks inside the polymer. These tracks can be etched to pores with an etching solution. After the sensitisation and activation the polymer surface is covered with silver seeds which are necessary for a metal deposition inside the pores.

The traditional process often uses hazardous and toxic chemicals (cyanide, hydrazine or sodium borohydride). Even in the sensitisation and activation acidly and polluting chemicals are involved.

Over the last 20 years, the chemistry community has been appealed to develop new synthesis routes for chemicals which are less hazardous to human health and the environment. This concept also includes tools for instructing how to do chemistry in a more environmentally benign. The most important aspect of *Green Chemistry* is the concept of design. The *12 Principles of Green Chemistry* are design rules to help chemists achieve the international goal of sustainability.

The first part of the here presented work combines nanotechnology with *Green Chemistry*. Based on the *12 Principles of Green Chemistry* the traditional method can be modified by exchanging the toxic chemicals by non hazardous substances. Furthermore, three other principles can be fulfilled: waste prevention, atom economy and energy efficiency. The replacements lead to sustainable plating solutions for the synthesis of well-defined gold, palladium and platinum nanotubes.

The synthesized structures of gold and palladium nanotubes are promising for the application as advanced catalysts, as shown by application in a model reaction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by sodium borohydride. Furthermore, gold nanotubes can be used as advanced electrocatalysts. Their excellent performance is shown in the electrochemical detection of hydrogen peroxide. The palladium and platinum nanotubes were tested in the methanol and ethanol oxidation process.

The second part describes the use of nanomaterials for glucose detection. The prepared samples were tested as glucose sensors and compared to results in literature.

The last part is concerned with biotemplates. After the synthesis optimation a biological alternative is searched for polycarbonat. Beside wool and leaves it is possible to cover the biopolymer polylactide with a metal film. The resistance of polylactid in different solvents is tested. The polylactide foils were irradiated with heavy ions in Rossendorf and first experiments in the etching behaviour in different solvents were done. To fulfil the green principles it is examined if it is possible to work under ambient conditions and with low solvent concentrations.

Veröffentlichungen

Eva-Maria Felix, Falk Muench und Wolfgang Ensinger

Green plating of high aspect ratio gold nanotubes and their morphology-dependent performance in enzyme-free peroxide sensing.

RSC Advances, **2014**, 4, 24504-24510.

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/RA/c4ra03377a>

Eva-Maria Felix, Markus Antoni, Isabelle Pause, Sandra Schaefer, Ulrike Kunz, Natascha Weidler, Falk Muench und Wolfgang Ensinger

Template-based synthesis of metallic Pd nanotubes by electroless deposition and their use as catalysts in the 4-nitrophenol model reaction.

Green Chemistry, **2016**, 18, 558-564.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c5gc01356a>

Alle veröffentlichten Ergebnisse, die in dieser Arbeit gezeigt werden sind von der Royal Society of Chemistry zur Wiederverwendung freigegeben worden. (*Produced by permission of Royal Society of Chemistry*)

Falk Muench, Dario M. Caroli, Eva-Maria Felix, Joachim Brötz, Ulrike Kunz, Hans-Joachim Kleebe, Sevda Ayata, Christina Trautmann und Wolfgang Ensinger

Self-Supporting Metal Nanotubes Networks Obtained by Highly Conformal Electroless Plating.

ChemPlusChem, **2015**, 80, 1448-1456.

Konferenzteilnahmen

Vorträge

EDNANO11, Balatonfüred, Ungarn

10. September 2015 bis 12. September 2015

11th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures

Green Electroless Plating of Palladium Nanotubes and their Catalytic Performance in the Synthesis of 4-Aminophenol.

ANNIC2015, Paris, Frankreich

5. November 2015 bis 7. November 2015

Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference

Green Electroless Plating of Gold and Palladium Nanotubes for Catalytic Applications.

Poster Präsentationen

Electrochemistry 2014, Mainz, Deutschland

22. September 2014 bis 24. September 2014

Basic Science and Key Technology for Future Applications

Green electroless deposition of noble metal 1-D nanostructures and their applications as electrochemical sensors.

EDNANO11, Balatonfüred, Ungarn

10. September 2015 bis 12. September 2015

11th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures

Green Electroless Plating of Palladium Nanotubes and their Catalytic Performance in the Synthesis of 4-Aminophenol.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grüne stromlose Metallabscheidung zur Herstellung von Nanostrukturen	11
2.1	Nanotechnologie trifft auf <i>Grüne Chemie</i>	11
2.1.1	Nanotechnologie	11
2.1.2	Grüne Chemie	13
2.1.3	Der Schnittpunkt zwischen Nanowissenschaft und <i>Grüner Chemie</i>	16
2.2	Stromlose Metallabscheidung	17
2.2.1	Bestrahlung und Ätzung von Polycarbonat-Templaten	19
2.2.2	Sensibilisierung und Aktivierung von Polycarbonat-Templaten	22
2.2.3	Stromlose Metallabscheidung	24
2.3	Nanostrukturen als Katalysatoren in chemischen Prozessen	26
2.3.0.1	Katalysatoren	26
2.3.1	Katalyse der Reaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol	28
2.4	Nanomaterialien als Sensoren	31
2.4.1	Aktive Oberflächenbestimmung von Palladium und Platin	32
2.4.2	Ethanol- und Methanol-Oxidation	34
2.4.3	Wasserstoffperoxid Detektion	38
2.5	Die grüne stromlose Metallabscheidung	40
2.5.1	Grüne Synthese von Gold Nanoröhren	41
2.5.1.1	Grüne Synthese von Gold Nanoröhren basierend auf konventioneller Aktivierung	42
2.5.1.2	Grüne Sensibilisierung und Aktivierung	47
2.5.1.3	Grüne Gold Nanoröhren	51
2.5.2	Grüne Synthese von Palladium Nanoröhren	54
2.5.3	Grüne Synthese von Platin Nanoröhren	60
2.6	Grüne Metall Nanoröhren als Katalysator	64
2.6.1	Grüne Gold Nanoröhren als Katalysator in der 4-Nitrophenol Reduktion	64
2.6.2	Grüne Palladium Nanoröhren als Katalysator in der 4-Nitrophenol Reduktion	72
2.7	Grüne Metall Nanostrukturen als Sensoren	78
2.7.1	Grüne Gold Nanostrukturen als Wasserstoffperoxid-Sensor	78
2.7.2	Grüne Palladium Nanostrukturen in der Ethanol Oxidation	85
2.7.3	Grüne Platin Nanostrukturen in der Methanol Oxidation	90
3	Glucose Sensoren	93
3.1	Nutzung von Glucose Sensoren in der Behandlung von Diabetes	93
3.1.1	Platin als Glucose Sensor	96
3.1.2	Palladium als Glucose Sensor	99
3.1.3	Gold als Glucose Sensor	100
3.2	Grüne Metall Nanostrukturen als Glucose Sensoren	101
3.2.1	Glucose Oxidation im neutralen Milieu	102
3.2.2	Glucose Oxidation im alkalischen Milieu	107
4	Biotemplate	109
4.1	Natürlich vorkommende Biotemplate	110
4.2	Polylactid als Biotemplat	112
5	Zusammenfassung und Ausblick	121
5.1	Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse	121
5.2	Ausblick	124

6	Experimentalteil	127
6.1	Experimentalteil Chemikalien und Reinigungsschritte	127
6.2	Grüne stromlose Metallabscheidung zur Herstellung von Nanostrukturen	129
6.2.1	Ionenbestrahlung von Polycarbonatfolien	129
6.2.2	Ionenbestrahlung von Polylactid	129
6.2.3	Ionenspurätzen der bestrahlten Polycarbonat Folien	129
6.2.4	Ionenspurätzen der bestrahlten Polylactid Folien	129
6.2.5	Sensibilisierung und Aktivierung	130
6.2.6	Grüne stromlose Gold Abscheidung	130
6.2.7	Grüne stromlose Palladium Abscheidung	130
6.2.8	Grüne stromlose Platin Abscheidung	130
6.3	Cyclovoltammetrische und amperometrische Messungen	131
6.3.1	Wasserstoffperoxid Sensorik	131
6.3.2	Ethanol Oxidation	131
6.3.3	Methanol Oxidation	131
6.4	Glucose Sensorik	132
6.5	Charakterisierungsmethoden	133
6.5.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	133
6.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	133
6.5.3	UV-Vis Spektroskopie	133
6.5.4	Cyclische Voltammetrie (CV)	134
6.5.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	134
6.5.6	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	134
6.5.7	Röntgenphotonenspektroskopie (XPS)	135
6.5.8	Wellenlängen dispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (WD-RFA)	135
	Literaturverzeichnis	136
	Anhang	154
	Abbildungsverzeichnis	158
	Tabellenverzeichnis	161
	Abkürzungsverzeichnis	163

1 Einleitung

Batterien [1], Farben und Lacke [2, 3], Sensoren [4], Pharmazeutika und Kosmetika [5]; egal wo der Blick hinfällt, trifft er auf Gegenstände in denen Nanostrukturen vorhanden sind. Eine Vielzahl an unterschiedlichen Nanostrukturen hat sich in dem Alltag der Menschen integriert und etabliert. Das Besondere an ihnen sind ihre physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften, die sie von den gewöhnlichen Rohstoffen abheben. [6] Die Ursache dieser ungewöhnlichen Eigenschaften liegt in der Elektronenstruktur dieser speziellen Festkörper. Anstelle einer Bandstruktur, wie sie in Festkörpern üblich sind, sind Molekülorbitale zu finden. Daraus resultieren die speziellen Oberflächen- und Grenzflächeneffekte der Nanostrukturen. [7]

Die Toxizität und Cytotoxizität von Nanostrukturen sind sehr umstrittene Gebiete der Nanotechnologie. [8, 9] Viele Forschungen beschäftigen sich mit der Auswirkung von Nanostrukturen auf Umwelt und Lebewesen [10, 11, 12], wobei konkrete Aussagen noch schwierig sind. Trotz dieser Risiken werden Nanostrukturen in biomedizinischen Anwendungen gezielt eingesetzt. Hierzu zählen die Biosensoren [13, 14], photothermale Therapie [15] oder biologische Bildgebungsverfahren [16, 15], aber auch der Wirkstofftransport mittels Nanostrukturen im Körper [17, 18, 19].

Die Nanomaterialien öffnen neue Wege zur Optimierung von Elektronik, Katalysatoren oder Sensoren. Die Frage, in wie weit Nanomaterialien giftig und schädlich für Lebewesen sind, bleibt zunächst ungeklärt. Jedoch kann der Syntheseweg der Nanomaterialien sicherer gestaltet werden. Dieses Ziel haben sich einige Institutionen gesetzt und gemeinsam eine Gestaltungsphilosophie für umweltfreundliche und nicht toxische Herstellungsprozesse geschaffen. [20, 21] In vielen industriellen Bereichen wird auf gesundheitliche und umweltfreundliche Aspekte Wert gelegt, sodass sich dieses Ziel nicht nur an die Nanosynthesen richtet. Um einen Leitfaden für einen sicheren Syntheseweg zu haben, wurden von Paul Anastas die *12 Prinzipien der Grünen Chemie* aufgestellt. [20] Diese Punkte können dazu dienen, neue Synthesen gleich nach umweltfreundlichen Aspekten aufzubauen oder schon etablierte Verfahren zu überdenken und zu modernisieren. [22]

Bezogen auf die Nanomaterialien kann ein grüner Herstellungsprozess das Gefahrenpotential gering halten. [23, 24, 25] Die konventionellen Syntheserouten von Nanopartikeln (*engl. nanoparticles (NPs)*) beinhalten toxische Chemikalien, wie Hydrazin [26] oder Natriumborhydrid [27] als Reduktionsmittel. Andere Synthesen für die Herstellung von Nanomaterialien [28, 29, 30] basieren auf Lösungsmitteln, die als nicht grüne Lösungsmittel [22] eingestuft werden. Forschungsarbeiten zur grünen Synthese von Nanopartikeln haben ergeben, dass mit Hilfe schwacher Chemikalien eine gezielte und steuerbare Synthese möglich ist. [31, 32] Die grünen Nanopartikel besitzen ähnliche Eigenschaften wie konventionell hergestellte Nanopartikel und können in vielen Anwendungsgebieten eingesetzt werden. [33, 34]

Ein bisher wenig modernisiertes Gebiet der Nanotechnologie sind Metall Nanoröhren (*engl. nanotubes (NTs)*). Diese Nanomaterialien stellen durch ihre Geometrie eine große katalytische Oberfläche zur Verfügung und verbessern viele Anwendungen. Zur Herstellung von Nanomaterialien hat sich das Verfahren der stromlosen Metallabscheidung von Martin *et al.* etabliert. [35] Die stromlose Metallabscheidung unterscheidet sich von der Nanopartikelsynthese in den Prozessen der Keimbildung und des Wachstums. Die Reaktion basiert auf einer autokatalytischen-heterogenen Nukleation von reduzierten Metall Ionen auf einem Substrat. Das Resultat der fortschreitenden Reaktion ist ein Wachstum

metallischer Dünnschichten auf einer Substratoberfläche. Der Vorteil dieser Methode ist der geringe technische Aufwand und die Kontrollierbarkeit der Reaktion. [36] Die stromlose Metallabscheidung beinhaltet jedoch viele giftige und umweltschädliche Chemikalien. Schon in der Vorbehandlung, der Sensibilisierung und Aktivierung, der Substrate werden Methanol und Trifluoroessigsäure verwendet. [36, 37] Die beliebten Reduktionsmittel in den Abscheidungslösungen sind Hydrazin [37] und Formaldehyd [38].

Die vorliegende Arbeit ist in drei Themengebiete aufgeteilt. Im ersten Teil soll aufbauend auf den grünen Nanopartikelsynthesen [32] eine grüne Syntheseroute für Metall Nanoröhren entwickelt werden. Zu Beginn der Arbeit wird eine Einführung in die Grundlagen (**Abschnitt 2.1**) sowie in die einzelnen Themengebiete der Nanotechnologie (**Abschnitt 2.1.1**), Grünen Chemie (**Abschnitt 2.1.2**), stromlosen Metallabscheidung (**Abschnitt 2.2**), Nanokatalysatoren in der Modellreaktion p-Nitrophenol (**Abschnitt 2.3**) und Nanomaterialien in der Sensorik (**Abschnitt 2.4**), gegeben.

Die Ergebnisse der Modernisierung der stromlosen Metallabscheidung unter den Aspekten der grünen Chemie wird in **Abschnitt 2.5** behandelt. In diesem Ergebnisteil werden die erhaltenen Nanostrukturen vorgestellt und charakterisiert. In **Abschnitt 2.6** und **Abschnitt 2.7** werden die hergestellten grünen Metall Nanoröhren in den Anwendungsbereichen der Katalyse und Sensorik getestet und mit den konventionellen Nanomaterialien aus der Literatur verglichen. Die katalytische Aktivität der Metall Nanoröhren wird durch die Modellreaktion von p-Nitrophenol durch Natriumborhydrid bestimmt. In der Sensorik wird die Sensitivität der Metall Nanoröhren in den für diese charakteristischen Reaktionen ermittelt.

Im nächsten Themenkomplex werden die Metall Nanoröhren in der Glucose Oxidation getestet und deren Potential als Alternative zu enzymbasierten Sensoren diskutiert. In **Kapitel 3** werden zunächst die theoretischen Grundlagen (**Abschnitt 3.1**) vorgestellt und in **Abschnitt 3.2** die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung mit denen aus der Literatur verglichen.

Nach der Modernisierung der Reaktionslösungen der stromlosen Metallabscheidung sind viele Punkte der *Grünen Chemie* erfüllt, jedoch basieren die Arbeiten noch auf nicht biologisch abbaubaren Substraten. Aus diesem Grund wird im letzten Themengebiet der Arbeit (**Kapitel 4**) eine Alternative zu Polycarbonat als Substrat gesucht und die Beständigkeit dessen in den Reaktionslösungen getestet. Die biologisch abbaubare Polylactid Folie, als Biopolymer, besitzt vergleichbare Eigenschaften und kann eine Alternative zur Polycarbonat Folie darstellen.

In **Kapitel 5** werden die Ergebnisse der einzelnen Abschnitte zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf weiterführende Forschungsarbeiten gegeben.

Die Arbeit schließt mit dem Experimentaltail (**Kapitel 6**) ab. Es folgen das Literaturverzeichnis und ein Anhang, in dem zusätzliche Ergebnisse als Zusatzinformationen zu den Charakterisierungen gegeben werden.

2 Grüne stromlose Metallabscheidung zur Herstellung von Nanostrukturen

2.1 Nanotechnologie trifft auf *Grüne Chemie*

2.1.1 Nanotechnologie

Die Nanotechnologie hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten von einem nur in Expertenkreisen bekannten Wissenschaftsfeld zu einem viel beachteten internationalen Forschungs- und Technologietrend entwickelt. Der Beginn der Nanotechnologie wird mit dem Vortrag von Richard Feynman im Jahre 1959 in Verbindung gebracht. „There’s plenty of room at the bottom“, eine Aussage, die den Start einer neuen Wissenschaft ergab, Materie Atom für Atom zielgerecht aufzubauen und deren neue Eigenschaften und Funktionalitäten in der Umwelt zu etablieren und einzusetzen. [39]

Seitdem revolutioniert die Nanotechnologie unseren Alltag. Die dynamische Entwicklung der Nanotechnologie äußert sich dabei nicht nur in einem starken Anstieg der öffentlichen Fördermittel, Anzahl der Patente und Publikationen in den letzten Jahren, sondern auch an der zunehmenden Verbreitung nanotechnologischer Produkte auf dem Weltmarkt. [39] Produktion, Konsum, Informations- und Kommunikationstechnik, Reisen, Medizin und Umwelt, all diese Bereiche beinhalten die Elemente, die durch ihr immenses Potential intelligente und ressourcenschonende Lösungen mit sich bringt. [40]

Die Nanotechnologie wird verstanden als das Verständnis und die Kontrolle der Materie in Dimensionen zwischen ungefähr 1 nm und 100 nm. [41] Die Internationale Organisation für Standardisierung (engl. *Organisation for Standardization (ISO)*) definiert den Ausdruck *Nanomaterial* als Material, das eine äußere, innere oder oberflächenbezogenen Struktur im nanoskalierten Bereich besitzt. [42] Eine weitere Definition erfolgte 2011 von der Europäischen Kommission. Dabei ist ein Nanomaterial ein Material, das auf natürlichem oder synthetischem Weg entstanden ist. Jenes setzt sich aus Partikeln zusammen, die entweder unabhängig voneinander, als Aggregate oder Agglomerate vorliegen und deren Dimensionen eine Größenordnung von 100 nm nicht überschreiten. [43]

In diesem Größenbereich können Eigenschaftsänderungen von Werkstoffen und Komponenten erzielt und für die Funktionsoptimierung technologischer Prozesse eingesetzt werden. Die Faszination bezieht sich auf deren physikalische, chemische und biologische Materialeigenschaften durch Miniaturisierung. In einem Festkörper hängen die physikalischen Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, Magnetismus, Fluoreszenz, Härte und Festigkeit ab von der Anzahl und Anordnung der wechselwirkenden Materialbausteine. Beispielsweise sind die Energiezustände in Nanoclustern quantisiert und nicht mehr durch die Gesetzmäßigkeiten der klassischen Physik zu beschreiben. [44] Ein weiterer Vorteil bezieht sich auf die reaktive Oberfläche eines Nanomaterials. Diese chemische Reaktionsfähigkeit steigt, da das Oberflächenvolumen durch die höhere Anzahl an Oberflächenatomen vergrößert wird. Die Erhöhung der spezifischen und reaktiven Oberfläche von Materialien bietet die Möglichkeit diese in Bereichen der Katalyse [45, 46] oder Elektrochemie [47] einzusetzen.

Der Unterschied zwischen Nanotechnologie und den konventionellen Technologien besteht in der Synthese der gewünschten Materialien. In der konventionellen Route wird meist das sogenannte *top-down* Verfahren angewendet, das durch chemische und mechanische Behandlung aus großen Materialstücken das Produkt formt. Im Vergleich hierzu steht das *bottom-up* Verfahren dessen Bausteine im Falle der Nanotechnologie aus Nanopartikeln, Nanoröhren, Nanostäben (*engl. nanorods (NRs)*) oder dünnen Filmen besteht. [48]

Die Natur ist für den *bottom-up* Prozess ein großes Vorbild. Die durch sie hergestellten anorganischen Materialien (Kristalle, Ton, Holz oder Knochen) basieren auf diesem Prinzip. Über Milliarden von Jahren hat sich die Natur aus bioorganischen Molekülen, wie Aminosäuren, Nukleotiden, Lipiden und Zuckern, Bausteine zusammengestellt, aus denen sie gezielt funktionelle Materialien herstellen kann. In der Forschung verlangt dieses Vorgehen ein tiefes Verständnis der individuellen Strukturen, deren Aufbau und deren Dynamikverhalten. [49] Ein wichtiger Bestandteil der Synthese ist das selbstorganisierte Bilden von Monolagen (*engl. self-assembly monolayers (SAM)*). Die Schlüsselfaktoren sind die chemische Komplementarität und strukturelle Kompatibilität durch schwache und nicht kovalente Wechselwirkungen. Die Kombination aus bioorganischen und anorganischen Bildungsblöcken führt zu neuen stabilen Strukturen mit neuen Funktionalitäten. Demnach werden nahezu alle biologischen Prozesse von nanoskaligen Strukturbausteinen, wie Nukleinsäuren, Proteinen und anderen Zellbestandteilen gesteuert. Die nanoskalierten und funktionellen Strukturen übernehmen die meisten und wichtigsten Aufgaben von Zellen. [44] Die Zelle wird als kleinste und fundamentale Einheit des Menschen angesehen. Die funktionellen und molekularen Aggregate von hoher Komplexität sind ein System aus Nanostrukturen auf molekularer Basis.

Unter den anorganischen Nanomaterialien bieten zum Beispiel Au Nanopartikel eine einfache und vielseitige Alternative für das große Anwendungsgebiet der biomedizinischen Anwendungen, wie Biosensorik, Photothermaltherapie, geträgerter Wirkstofftransport und biologische Bildgebungsverfahren. [50] Mit Hilfe dieser ist es möglich Lebensprozesse durch nanoanalytische Verfahren aufzuklären. [39] Der Fortschritt die Au Nanopartikel als Kontrastmittel einsetzen zu können, basiert auf der Möglichkeit deren optischen Eigenschaften über kontrollierte lokalisierte Oberflächenplasmon-Effekte zu steuern. [51] Die Verwendung von Metall Nanoröhren im medizinischen Bereich würde den Vorteil mit sich bringen, dass die größere Oberfläche dieser Strukturen mehr Wirkstoffe aufnimmt und gezielt durch den Körper transportiert. Die ersten Forschungsergebnisse bezogen auf Au Nanoröhren konnten an *in vitro* und *in vivo* Experimenten bereits erzielt werden. [52]

Durch die Nanotechnologie ergeben sich neue Möglichkeiten für ein zielbewusstes Materialdesign, um gewünschte Materialeigenschaften zu kombinieren und für den jeweiligen technischen Anwendungszweck gezielt anpassen zu können.

2.1.2 Grüne Chemie

Nicht ohne Grund fällt bei dem Wort *Chemie* noch heute gerne der Satz: *Es stinkt, knallt und ist giftig*. In der Industrie wurde bisher darauf Wert gelegt ein Produkt auf einfachen und günstigem Weg herzustellen und meistens wurden gesundheitliche und umweltfreundliche Aspekte außen vor gelassen. Aus diesem Grund begann Anfang der 1990-er eine Ausarbeitung von Programmen, die dazu anregen sollten bereits bekannte Produkte und chemische Synthesen neu zu überdenken. Der Einbezug von sicheren, nachhaltigen und umweltfreundlichen Aspekten stand im Vordergrund. [53] Aus diesen Programmen entstanden die *US Presidential Green Chemistry Challenge Awards (1995)*, das *Green Chemistry Institute (1997)* und das *Journal Green Chemistry of the Royal Society of Chemistry (1999)*. [20]

In der heutigen Zeit hat sich der Begriff *Grüne Chemie* (engl. *Green Chemistry*) etabliert und repräsentiert die Grundsätze der ausgearbeiteten Programme. Weitere Namen unter denen die *Grüne Chemie* auch bekannt ist, sind *Environmentally Benign Chemistry*, *Clean Chemistry* oder *Benign by Design Chemistry*. [20] Mittlerweile berufen sich viele industrielle Bereiche, wie die Autoindustrie, die Luft- und Raumfahrt, die Energieerzeugung, sowie die Kosmetik- und Pharma-Branche auf die *12 Prinzipien der Grünen Chemie*. [20] Diese wurden von Paul T. Anastas entwickelt und sind seitdem ein Leitfaden für die Entwicklung von grünen Synthesen und der Prüfung von Synthesen, ob diese einem grünen Aspekt gerecht werden.

Aufbauend auf den Prinzipien der *Grünen Chemie* wurde eine Gestaltungsphilosophie [53] geschaffen, an die sich die Herstellungsprozesse von chemischen Produkten orientieren sollen. Nicht alle der in **Tabelle 2.1** aufgelisteten Punkte können in jedem Prozess realisiert werden, jedoch sollen bei der Prozessentwicklung möglichst viele Punkte abgedeckt werden. [21]

Tabelle 2.1: Die 12 Prinzipien der Grünen Chemie. [20]

Green Chemistry
P - prevent waste
R - renewable materials
O - omit derivatization steps
D - degradable chemical products
U - use safe synthetic methods
C - catalytic reagent
T - temperature, pressure ambient
I - in-process monitoring
V- very few auxiliary substances
E - E-factor minimize feed in product
L - low toxicity of chemical products
Y - yes its safe

Die Materialeffizienz, Energieeffizienz und Toxizität sind drei wichtige Kategorien, die eine Aussage über einen grünen Prozess gewährleisten. Die Kategorie der Materialeffizienz bezieht sich auf die Umsetzung der eingesetzten Chemikalien in einem Prozess. Die Vermeidung von Abfall ist eines der großen Themen der *Grünen Chemie* und muss für jeden Anwendungsbereich neu definiert werden. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf die Herkunft, Toxizität und Quantität der Abfallprodukte gelegt. [22]

$$AE\text{-Faktor} = \frac{\text{Massenprozent des gewünschten Produkts}}{\sum \text{Masse der Reaktanten}} \quad (2.1)$$

$$E\text{-Faktor} = \frac{\text{Masse der verwendeten Additive}}{\text{Masse des gewünschten Produkts}} \quad (2.2)$$

Der sogenannte *Atom Economy* Faktor (*AE-Faktor*), soll die maximale Nutzung an Ausgangssubstanz wiedergeben, so dass die maximale Anzahl an Atomen der Reaktanten im Produkt enthalten sind. [54] Der *AE-Faktor* in **Gleichung (2.1)** ist definiert als das Verhältnis des Molekulargewichtes des Produkts zu den Molekulargewichten der Reaktanten, die in der Reaktion verwendet werden. Im Gegensatz zu der Reaktionsausbeute, die sich aus der theoretischen und erhaltenen Produktmenge berechnet, können dadurch die gesamten Chemikalien einer Reaktion in die Bewertung mit einbezogen werden. Der Nachteil besteht darin, dass die Lösungsmittel und Additive und entstehende Abfallprodukte in der Kalkulation nicht berücksichtigt werden. [22]

Im Gegensatz zum *AE-Faktor* quantifiziert der *E-Faktor* (*Environmental Impact Factor*) (**Gleichung (2.2)**) die Masse an Abfallprodukt pro Kilogramm des gewünschten Produktes. [22] Dementsprechend kann mit Hilfe des *E-Faktors* eine Aussage über die Umweltfreundlichkeit des Prozesses getroffen werden. Der Nachteil liegt in der gesamten Betrachtung des Prozesses, d.h. die Giftigkeit der Stoffe wird nicht mit in die Berechnung einbezogen.

Das Einbeziehen von Lösungsmitteln und Additiven führt zu einer genaueren Betrachtung der verwendeten Chemikalien in den Prozessen. Hierbei ist zu prüfen, ob es sich bei dem verwendeten Lösungsmittel um ein toxisches, leicht entzündliches und/oder ätzendes Lösungsmittel handelt, da jenes als Abfallprodukt aus dem Prozess hervorgeht. [55, 56]

Tabelle 2.2: Einteilung der Lösungsmittel bezüglich ihrer Verwendbarkeit in *grünen* Synthesen.

bevorzugte Lösungsmittel	nutzbare Lösungsmittel	unerwünschte Lösungsmittel
Wasser	Cyclohexan	Pentan
Aceton	Ethylenglycol	Hexan
Ethanol	Toluol	Diethylether
Ethylacetate	Acetonitril	Dichloromethan
1-Propanol	Tetrahydrofuran	Chloroform
Methanol	Isooctan	Pyridin

Die Betrachtung der Abfallproduktion ist von besonderer Bedeutung, da im Jahre 2000 allein in den USA Abfall von ungefähr sieben Milliarden Tonnen produziert wurde. [21]

Die Einteilung der Lösungsmittel erfolgte durch Cunningham *et al.* [57] die die Lösungsmittel in drei Bereiche, basierend auf dem *Environmental Health and Safety (EHS) System*, eingeteilt haben. [58]

Die Einteilung häufig verwendeter Lösungsmittel bezüglich ihrer Einsetzbarkeit in grünen Synthesen kann der **Tabelle 2.2** entnommen werden. [22]

Zusätzlich kann eine Einteilung der Reagenzien mit Hilfe eines Venn-Diagramms erfolgen (**Abbildung 2.1**). Dieses unterteilt drei großen Bereiche (Skalierbarkeit, Brauchbarkeit und *Grün*) in sieben Zonen. [58]

Die erste Zone verbindet alle drei Bereiche miteinander und beinhaltet die Reagenzien, die in der Medizinchemie und chemischen Forschung angewendet werden. Die zweite Zone kombiniert nur zwei Bereiche miteinander, die Nutzbarkeit und Skalierbarkeit, und stellt keine Verbindung zum grünen Bereich her. Aus diesem Feld werden keine Reagenzien für grüne Synthesen eingesetzt. Aufgrund der Verbindung zwischen Skalierbarkeit und grünem Bereich bietet die dritte Zone Reagenzien für die chemische Forschung und Entwicklung an. Im Gegensatz dazu verbindet die vierte Zone die Brauchbarkeit mit dem grünen Bereich. Die fünfte und sechste Zonen stehen für sich alleine und beinhalten die Reagenzien, die nicht in grünen Synthesen verwendet werden sollten. Die siebte Zone fasst die Reagenzien zusammen, die unbedenklich in grünen Synthesen eingesetzt werden können.

Die Einteilung der Lösungsmittel, Reagenzien und die Richtlinien der Grünen Chemie erleichtern die Bewertung von grünen Synthesen. Dennoch ist deren Umsetzung in Synthesen eine Herausforderung für Wissenschaftler.

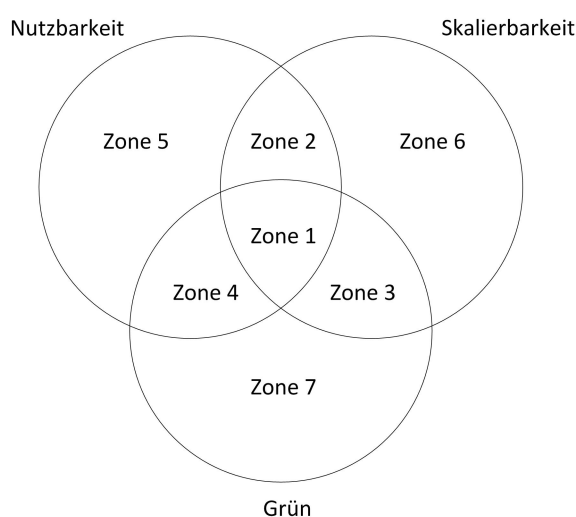


Abbildung 2.1: Einteilung der Reagenzien für Synthesen zur Verwendung in einer grünen Synthese; **Zone 1:** Anwendungsgebiet der Medizinchemie und chemischen Forschung; **Zone 2:** Kombination von Nutzbarkeit und Skalierbarkeit von Reagenzien- keine Anwendung in der grünen Chemie; **Zone 3:** Verbindung der Skalierbarkeit von Reagenzien in grünen Synthesen; **Zone 4:** Verbindung der Nutzbarkeit von Reagenzien in grünen Synthesen; **Zone 5** und **Zone 6:** Nutzbare und skalierbare Chemikalien die nicht in grünen Synthesen eingesetzt werden sollten; **Zone 7:** Grüne Reagenzien.

2.1.3 Der Schnittpunkt zwischen Nanowissenschaft und *Grüner Chemie*

Die Kombination aus *Grüner Chemie* und Nanotechnologie ist eine neue Herausforderung für die Synthese von wohldefinierten Nanostrukturen. Die grüne Nanotechnologie wird als das Grenzkonzept verstanden, in dem unvereinbare Diskurse und Konzepte zusammengeführt werden. Sie beschreibt sich selbst als eine Technologie, die umweltfreundlich und innovativ ist. [20] Mit Hilfe dieser ist es möglich eine grüne Nanowelt zu erschaffen in der Produktionsprozesse optimiert werden. Es sollen Konzepte entworfen werden, die die abfallfreie Produktion und eine Vorhersage bezüglich gefährlicher Nebenprodukte in einem Prozess ermöglichen.

Das im Vordergrund stehende Ziel beinhaltet zwei Aspekte: Zum einen sollen Produkte in Übereinstimmung mit nachhaltigen Prinzipien konstruiert werden, zum anderen können ältere Produkte, die potentiell gefährlich sind, durch grüne ersetzt werden. [59] Um dieses Ziel zu erreichen, werden die *12 Prinzipien der Grünen Chemie* auf die etablierte Methode der stromlosen Metallabscheidung übertragen und so ein Weg zu nachhaltigen und umweltfreundlichen Nanostrukturen geschaffen.

Der Mangel an vollständigem Verständnis im Hinblick auf die Umwelt, Gesundheit und Sicherheit in chemischen Prozessen legt eine Übertragung der EHS Aspekte auf technisierte nanoskalierte Materialien nahe. Die geringe Größe von gewissen Nanomaterialien, insbesondere Nanopartikeln, erleichtert die Aufnahme in Zellen und die Bewegung durch den Körper. Auf der einen Seite kann diese Eigenschaft als Vorteil angesehen werden und stellt ein attraktives Gebiet in der Medizin dar. Auf der anderen Seite könnten Nanomaterialien mit ihrer Größe, Form und Oberflächenchemie negative Auswirkungen auf den Organismus und Umwelt haben. [41] Diese Schnittstelle bietet ein attraktives Forschungsgebiet für die Herstellung und Verwendung grüner Nanomaterialien.

2.2 Stromlose Metallabscheidung

Zur Synthese von Metall Nanoröhren wird in dieser Arbeit das weiterentwickelte Verfahren von Martin *et al.* angewendet. [35] Das Verfahren besteht aus mehreren Teilprozessen, die in **Abbildung 2.2** zusammengefasst sind.

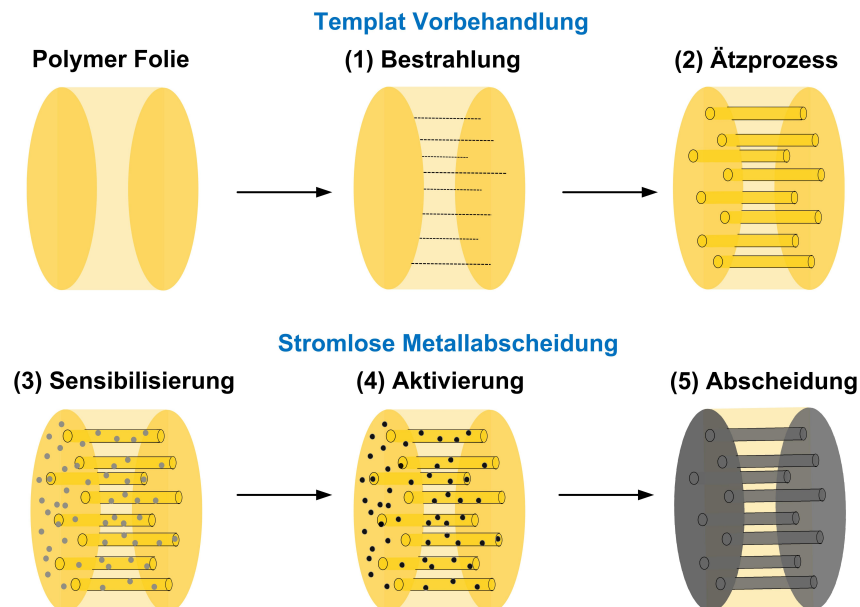
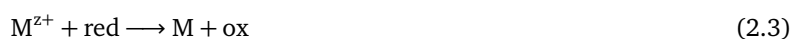


Abbildung 2.2: Syntheseschritte der stromlosen Metallabscheidung. (1) Bestrahlung der Polymerfolie mit schweren Ionen; (2) Ätzung der Ionenspuren; (3) Sensibilisierung mit Sn(II)-Ionen; (4) Aktivierung mit Ag(I)-Ionen; (5) selektive heterogene Metallabscheidung des gewünschten Metalls.

Der erste Abschnitt des Verfahrens beinhaltet die Vorbehandlung einer Polymerfolie (**Abbildung 2.2 (1)** und **Abbildung 2.2 (2)**) durch die Bestrahlung mit schweren Ionen und einem nachgeschalteten Ätzvorgang. Die weiterführenden drei Teilschritte der stromlosen Metallabscheidung (**Abbildung 2.2 (3)**, **Abbildung 2.2 (4)**, **Abbildung 2.2 (5)**) beruhen auf den theoretischen Grundlagen von Redoxreaktionen, die sich formell aus zwei separaten Teilreaktionen, der Oxidation und Reduktion, zusammensetzen. Hierzu gehören die Sensibilisierung und Aktivierung (**Abschnitt 2.2.2**), sowie die Metallabscheidung (**Abschnitt 2.2.3**).

Das Besondere an diesem Prozess ist, dass diese beiden stattfindenden Teilreaktionen der Redoxreaktion an der gleichen Substratoberfläche ablaufen. Der Prozess kann durch die Mischpotential-Theorie beschrieben werden, die eine indirekte Verbindung mit der elektrochemischen Reduktion von Metallsalzlösungen beschreibt.

Den Kern der stromlosen Metallabscheidungsreaktion bildet das Redoxpaar aus Metallkomplex M^{z+} mit z als Ladungszahl und Reduktionsmittel (red), das einen metastabilen Elektrolyten bildet und nach **Gleichung (2.11)** reagiert. Der Metallkomplex wird zu elementarem Metall (M) reduziert und das Reduktionsmittel wird oxidiert und verweilt in der Lösung (ox).



Bei der stromlosen Metallabscheidung wird die Annahme gemacht, dass die Konzentrationspolarisation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Im stromlosen Zustand hängt das Elektrodenpotential durch die Nernst'sche Gleichung (**Gleichung (2.4)**) mit der Aktivität der Ionen in der Lösung zusammen und beschreibt dadurch die Triebkraft der Reaktion. [60] Die Parameter der Nernst'schen Gleichung sind folgende: E ist das Zellenpotential bei der gewünschten Temperatur, E_0 ist das Standardreduktionspotential, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, z die Anzahl an der Zellreaktion übertragener Elektronen, F die Faraday Konstante und $[\text{ox}]$ und $[\text{red}]$ die Konzentrationen der Oxidations- und Reduktionsmittel.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (2.4)$$

Das Entfernen der Polymerfolie nach der Metallabscheidung liefert freistehende Nanostrukturen (**Abbildung 2.2 (6)**). Die folgenden Abschnitte erläutern die Grundlagen der einzelnen Teilschritte der Methode.

2.2.1 Bestrahlung und Ätzung von Polycarbonat-Templaten

Polycarbonat entsteht bei der Polykondensation von Bisphenol A und Phosgen in Anwesenheit von Natronlauge (**Abbildung 2.3**). Der Polyester findet sich im alltäglichen Leben in Form von Haushaltsartikeln, Gehäusen oder Flaschen wieder. [61] Entdeckt wurde Polycarbonat 1953 von Hermann Schell von den Farbenfabriken Bayer in Krefeld-Uerdingen und von Daniel Fox bei General Electrics. Polycarbonat ist seitdem auf dem Weltmarkt unter anderem unter den Handelsnamen Makrolon® und LexanTM zu finden. [61]

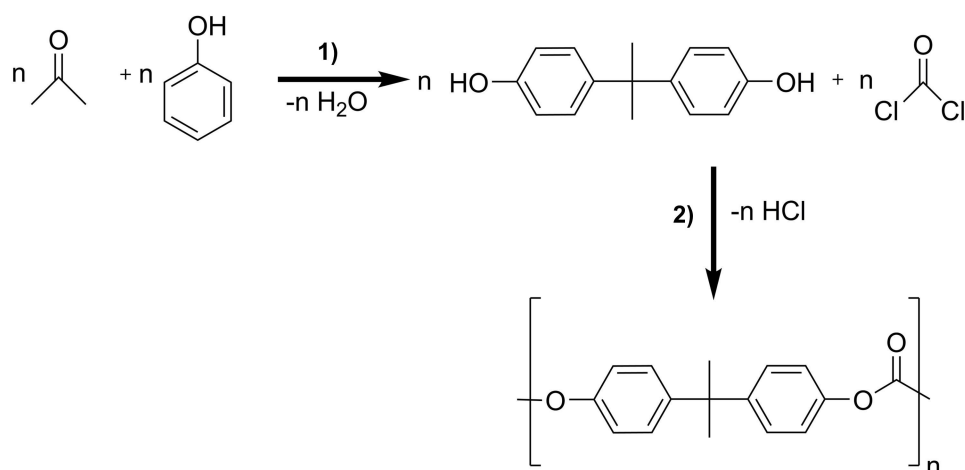


Abbildung 2.3: Synthese von Polycarbonat aus Bisphenol A und Phosgen. **1)** Reaktion von Phenol mit Aceton zu Bisphenol A; **2)** Polykondensation von Bisphenol A mit Phosgen zu Polycarbonat.

Die Bestrahlung der Polycarbonat Folien wird in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Materialforschung am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt durchgeführt. Der Teilchenbeschleuniger besteht aus drei Ionenquellen, die dem 120 m langen Linearbeschleuniger (UNILAC, Universal Linear Accelerator) vorgeschaltet sind. Die Ionen werden in einer Kammer mit zwei Hochspannungskäfigen erzeugt. Die Erhitzung eines Glühdrahtes erzeugt Elektronen, die wiederum auf ein verdampftes Metall oder Gas geleitet werden, um dort Elektronen aus den Atomen zu lösen um diese zu ionisieren. Der Aufbau ermöglicht die Erzeugung von Ionen aller Elemente. Diese können durch elektrische und magnetische Felder in den daran angeschlossenen Linearbeschleuniger geleitet werden.

Im 120 m langen Linearbeschleuniger erfolgt die Beschleunigung der Ionen auf bis zu 20% der Lichtgeschwindigkeit. Die beschleunigten Ionen können, je nach Bedarf, gleich für Experimente eingesetzt werden oder in den Ringbeschleuniger (SIS18, Schwerionensynchrotron 18) weitergeleitet werden. In diesem Teil des Beschleunigers können die Ionen auf eine höhere Geschwindigkeit eingestellt werden. Die maximal erzielbare Geschwindigkeit beträgt 90% der Lichtgeschwindigkeit.

Die Methode der Bestrahlung von Polymeren mit schweren Ionen beinhaltet viele Vorteile: Zum einen findet keine radioaktive Kontamination des Materials statt, sofern die Energie der Ionen unterhalb der Coulomb-Barriere liegt. Die Energie der Ionen entscheidet über die Eindringtiefe; je höher die Energie der Ionen ist, desto dickere Polymerfolien können durchstrahlt werden. Des Weiteren wird durch die „gleiche“ Identität der einfallenden Ionen gewährleistet, dass die

Ionenspuren im späteren Ätzprozess die gleichen Eigenschaften besitzen. Die Dichte der Ionenspuren kann über einen weiten Bereich (bis 10^9 cm^{-2}) variiert werden. Ein weiterer Vorteil ist die Einstellung des Aufprallwinkels: durch diesen können sowohl parallele Ionenspuren im Polymer als auch unterschiedliche Winkelverteilungen, die ein Netzwerk aus Ionenspuren im Templat zur Folge haben, erzeugt werden. [62]

Die im Wesentlichen ablaufenden Mechanismen bei der Ionenbestrahlung von Polycarbonat wurden von Fleischer *et al.* beschrieben. [63] Beim Auftreffen eines schnellen Ions auf das Polycarbonat wird Energie auf die Elektronen des Polycarbonats übertragen. Der Prozess kann mit Hilfe von **Gleichung (2.5)** beschrieben werden. Hier ist Z^{n+} definiert als das entstehende Ion, Z das Atom und b als die Geschwindigkeit des Ions relativ zum Licht. Die kinetischen Energien sind am GSI UNILAC typischerweise 5,6 MeV pro Nukleon und 11 MeV pro Nukleon. [64, 65]

$$Z^{n+} = Z \left[1 - \exp\left(\frac{-130b}{Z^{2/3}}\right) \right] \quad (2.5)$$

Die dominierende Wechselwirkung ist die Coulomb Wechselwirkung zwischen dem Ion und den Elektronen der Atome im Polymer. Beim Auftreffen der Ionen werden zum einen die Elektronen in höhere Energielevel angehoben und zum anderen werden die Elektronen an die Umgebung abgegeben. Besitzt das auftreffende Ion ausreichend Energie, erfolgt eine Kaskade von Anregungs- und Ionisierungsvorgängen, die die Bildung von Radikalen zur Folge hat. Die Energieübertragungen liegen im Bereich von einigen keV nm^{-1} . Die Kaskadenreaktion im Polymer führt zum Brechen der Bindungen durch die radiale Verteilung der Energie um die Ionenspur. [63, 62] Die Energieübertragungen verursachen eine Veränderung der chemischen Struktur des Polycarbonats, zu denen die Radikalbildung [66], Fragmentierung der Polymerstränge und die Entstehung neuer funktioneller Gruppen [65, 66] gehören.

Die abgegebenen Elektronen bewegen sich nicht weit vom Zentrum des Ionenspurbereichs weg. Nur wenige Elektronen streuen weiter um diesen Bereich, wobei die Reichweite durch das kinetische Limit der Elektronenenergie in Abhängigkeit von der Masse (m) des Ions durch die Beziehung $(2mv^2/(1-b^2))$ eingeschränkt wird. Die stattfindenden Prozesse verringern die kinetische Energie der Ionen, sodass es ab einer kinetischen Energie von weniger als 0,01 MeV pro Nukleon nur noch Atom-Atom-Stöße zwischen den Ionen und dem Polycarbonat beobachtet werden, bevor die Ionen endgültig zum Stillstand kommen.

Aufgrund der limitierten Reichweite der Ionen in Polycarbonat sollten ausreichend dünne Polycarbonat Folien gewählt werden. Dadurch ist der homogene Verlauf der Ionenspuren gewährleistet.

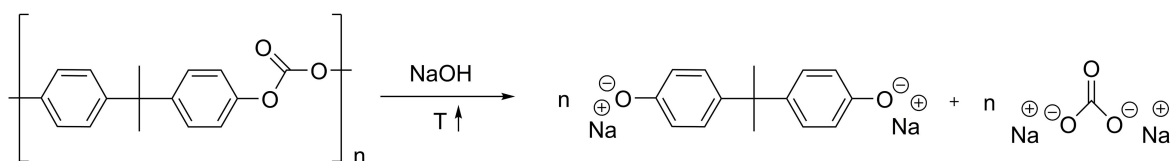


Abbildung 2.4: Basische Verseifung von Polycarbonat mit Natronlauge zur Aufweitung der Ionenspuren zu Poren; der nukleophile Angriff der Hydroxid-Ionen an der Polymerkette zerlegt das Polymer in seine Monomere.

Die durch die Ionenbestrahlung geschädigten Bereiche können durch den selektiven Ätzungsprozess aufgeweitet werden. Die Ätzung von Polycarbonat erfolgt mit heißer Natronlauge. [62] Polycarbonat gehört zu der Polymerklasse der Polyester, weshalb bei der Ätzung mit Natronlauge eine basische Verseifung stattfindet. Die Hydroxid-Ionen greifen hierbei nukleophil an die Polyesterketten an, woraufhin das Polymer in seine Monomere zerteilt wird (**Abbildung 2.4**).

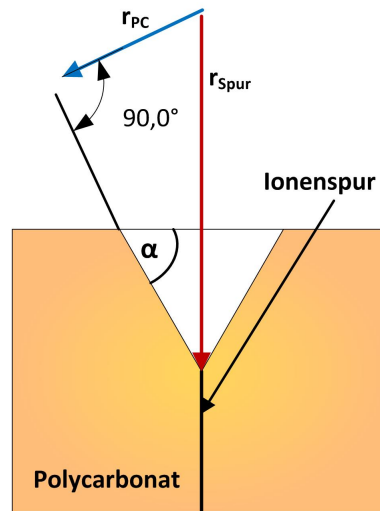


Abbildung 2.5: Darstellung des Verhältnisses der Ätzraten des ungeschädigten Substrates und der Ionenspür zur Berechnung des Öffnungswinkel der Poren.

Es wird angenommen, dass durch die Ionenbestrahlung ein linearer Verlauf der latenten Ionenspuren in der Polymer-Matrix erreicht wird. Bei einer konstanten Ätzbarkeit des Polycarbonats wird der Öffnungswinkel der Poren vom Verhältnis der Ätzraten bestimmt (**Abbildung 2.5**). Die Berechnung des Öffnungswinkel (α) der Poren im ionenspürgeätzten Templat kann mit Hilfe von **Gleichung (2.6)** erfolgen. Über die trigonometrischen Beziehungen kann die Ätzrate des Polycarbonats (r_{PC}) mit der Ätzrate der Ionenspür (r_{Spur}) ins Verhältnis gesetzt werden.

$$\alpha = \arcsin \frac{r_{PC}}{r_{Spur}} \quad (2.6)$$

Je nachdem, ob ein hohes oder geringes Ätzverhältnis gewählt wird, entstehen zylindrische oder konische Kanäle. Die Selektivität des Ätzvorgangs kann durch die Temperatur und die Zusammensetzung der Ätzlösung gesteuert werden. [62] Die Nutzung der Polycarbonat Folie als formgebendes Templat für die stromlose Metallabscheidung bietet schon zu Beginn der Synthese große Vorteile. Durch die Foliendicke des Polycarbonats wird die Länge der Poren direkt vorgegeben, die nur durch das Durchdringvermögen der Schwerionen eingeschränkt ist. Der Winkel und die Dichte der Ionenbestrahlung geben die Orientierung und Anzahl der entstehenden Poren vor. Die wiederholte Bestrahlung einer Polycarbonat Folie aus unterschiedlichen Richtungen ermöglicht die Herstellung von Nanonetzwerken. Des Weiteren kann über die Ätzzeit und Ätzbedingung die Form und der Durchmesser der resultierenden Nanostrukturen vorgegeben werden.

2.2.2 Sensibilisierung und Aktivierung von Polycarbonat-Templaten

Der Sensibilisierungs- und Aktivierungsschritt basieren auf einem Redoxprozess, dessen Triebkraft durch die verschiedenen Potentialdifferenzen der eingesetzten Ionen gegeben ist. Das Ziel dieses Reaktionsabschnittes ist die Bedeckung der Polymeroberfläche mit einer möglichst hohen Dichte an Metallkeimen. [67, 36]

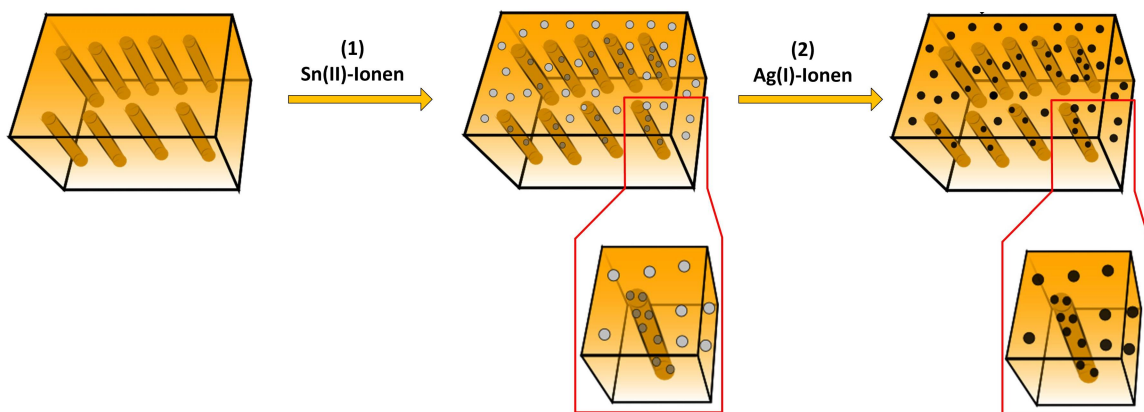
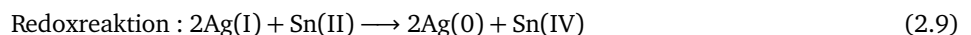


Abbildung 2.6: Sensibilisierung und Aktivierung der Polycarbonat Folie; **(1)** Adsorption der Sn(II)-Ionen auf der Substratoberfläche; **(2)** Austausch der Sn(II)-Ionen durch Ag(I)-Ionen und Reduktion bzw. Oxidation der Ionen.

Der Ätzprozess der Polymerfolie führt zur Benetzung deren Oberfläche mit Hydroxy-Gruppen. Diese Eigenschaften der Polymeroberfläche ermöglicht eine Wechselwirkung der Sn(II)-Ionen mit den OH⁻-Gruppen und eine Anhaftung der Sn(II)-Ionen (**Abbildung 2.6**). [67, 36]



Aufbauend auf der Chemisorption der Sn(II)-Ionen auf der Substratoberfläche erfolgt im Aktivierungsschritt über eine Reduktion der in der Lösung befindlichen Ag(I)-Ionen die Anhaftung von Silber Keimen. Gleichzeitig desorbieren die Sn(II)-Ionen von der Oberfläche und werden zu Sn(IV)-Ionen oxidiert. Der ablaufende Redoxprozess kann durch die Gleichungen **Gleichung 2.7** bis **Gleichung 2.9** beschrieben werden. [67, 36]

In der Literatur werden die Sensibilisierungs- und Aktivierungslösungen nach der Methode von Martin *et al.* angewendet. [35, 36] Nach dieser setzt sich die Sensibilisierungslösung aus Zinnchlorid Dihydrat, Trifluoressigsäure, Methanol und Wasser zusammen. Die Aktivierungslösung beinhaltet Silbernitrat, Ammoniak und Wasser.

Die Silberkeime auf der Oberfläche und in den Poren dienen als aktives Zentrum der Metallabscheidung. Der Teilprozess der Sensibilisierung und Aktivierung ist für eine stromlose Metallabscheidung nicht zwingend notwendig, jedoch wird



durch diesen eine selektive Metallabscheidung gewährleistet. [67]

2.2.3 Stromlose Metallabscheidung

Die stromlose Metallabscheidung basiert auf einer heterogen auto-katalysierten Redoxreaktion, die ein oberflächen-selektives Metallwachstum ermöglicht. Des Weiteren können zwei Reaktionen simultan zur heterogen autokatalysierten Reaktion stattfinden, die als heterogene und homogene Nukleation bezeichnet werden. Das Ziel der Synthese ist die Unterdrückung der homogenen Nukleation in der Reaktionslösung durch die Wahl geeigneter Komponenten für das autokatalysierte Metallwachstum. Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch Stabilisierung des abgeschiedenen Metalls an der Phasengrenze von Lösung-Substrat führt zu einer heterogenen Nukleation. Die Reaktionslösung beinhaltet einen metastabilen Elektrolyten, der sich aus einem Metallkomplex und einem Reduktionsmittel zusammensetzt (**Gleichung (2.10)**). [67, 68, 69]



In der Realität kann eine homogene Nukleation nicht komplett unterdrückt, aber massiv kinetisch gehemmt werden. Durch die homogene Nukleation wird die Lebenszeit einer Abscheidungslösung limitiert. Die Bildung von einzelnen Nanopartikeln in der Lösung hat eine Zersetzung der Abscheidungslösung zur Folge.

Die Reaktionslösung setzt sich aus einem Metallkomplex und einem Reduktionsmittel zusammen. Die beiden Komponenten ergeben zusammen einen metastabilen Elektrolyt. Der Metallkomplex entsteht durch die Zugabe eines Liganden zur Metallquelle, die als Metallsalz vorliegt.

Der Prozess der Oberflächenreaktion kann als Diffusionsprozess beschrieben werden. Das Reduktionsmittel und der gebildete Metallkomplex diffundieren auf die mit Silber aktivierte Oberfläche und adsorbieren. Die Adsorption des Metallkomplexes beinhaltet das Lösen der Liganden und Hydrathülle. Der Oxidationsprozess des Reduktionsmittels liefert die nötigen Elektronen für die Reduktion des Metalls.

Der Verlauf der Synthese kann durch einfache Reaktionsparameter gesteuert werden. Die Reaktionsparameter, wie Konzentration der Reaktanden, Temperatur beim Abscheidungsprozess und Variation des pH-Wertes der Lösung sind einfach umzusetzende Änderungen im Syntheseverlauf, die gezielt die Morphologie der Nanoröhren beeinflussen. Das gleichmäßig aktivierte Templat wird in die Oxidationslösung gegeben. Mit der Zugabe der Reduktionslösung startet die Abscheidung des Metalls. Besitzt die Reaktion eine geringe Aktivierungsenergie, sodass eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit resultiert, kann bei fortschreitender Reaktion ein Zuwachsen der Porenöffnungen erfolgen. Im Gegensatz dazu kann durch eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit die Morphologie der Metall Nanoröhren leicht gesteuert werden (**Abbildung 2.7**).

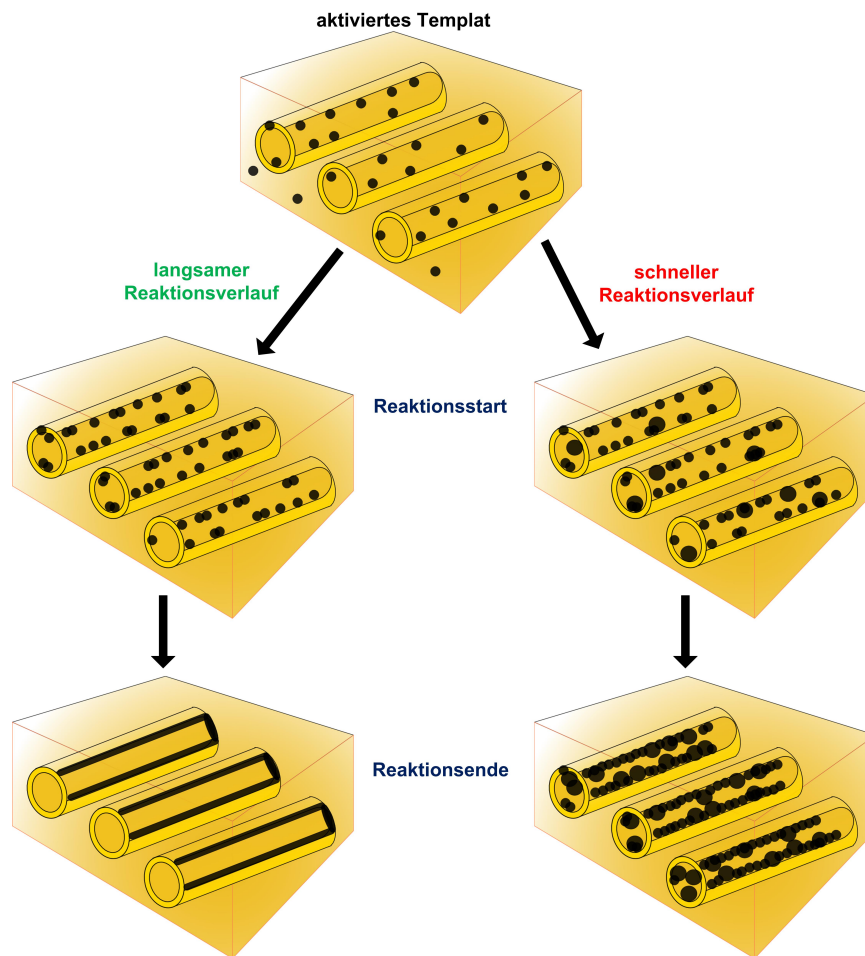


Abbildung 2.7: Verlauf der Metallabscheidung in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit; **(links)** langsame Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben geschlossenen Nanoröhren; **(rechts)** schnelle Reaktionsgeschwindigkeiten führen zur Verstopfung der Poren.

Abhängig von der Reaktionszeit entstehen poröse oder geschlossene Nanoröhren. Hierbei gilt: je länger die Reaktionszeit, desto mehr Metall wird abgeschieden und desto geschlossener wird die Wandstruktur.

Die Methode der stromlosen Metallabscheidung ermöglicht die kontrollierte Herstellung von Metall Nanoröhren unter Verwendung eines einfachen Versuchsaufbaus. Die Länge der Nanoröhren wird durch die Dicke des Templots vorgegeben. Der Ätzprozess liefert die gewünschte Porengröße und durch einen Aktivierungsprozess werden Ag Keime zur kontrollierten Synthese bereit gestellt.

2.3 Nanostrukturen als Katalysatoren in chemischen Prozessen

2.3.0.1 Katalysatoren

Der Begriff Katalyse steht für einen Forschungsbereich, die sich mit der Beeinflussung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beschäftigt. [70] „Fast kein chemischer Prozess- sofern thermodynamisch erlaubt- kommt ohne katalytische Schritte aus. Praktisch alle chemischen Reaktionen lassen sich per Katalyse effizienter gestalten und leichter durchführen.“ [71] Die Notwendigkeit der Entwicklung neuer Katalysatoren hat sich seit Beginn dieses Jahrhunderts durch den großtechnischen Prozess der Ammoniak-Synthese in der Forschung etabliert. Die chemische Industrie ist im Wachstum begriffen und beschäftigt sich damit neue Herstellungsmethoden für Kunststoffe, Waschmittel, Lacke oder Medikamente zu finden. Die Prozesse basieren zu 90% auf mindestens einer katalysierten Zwischenstufe. [70] Dabei beinhaltet die Prozessentwicklung und Optimierung nicht nur die Untersuchung der kinetischen Vorgänge einer Reaktion, sondern auch die Aufklärung der Katalysatorstruktur bezogen auf ihre katalytische Oberfläche. [72]

In der Literatur werden Katalysatoren als Substanzen definiert, die die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen, ohne selbst dabei umgesetzt zu werden. Diese Gegebenheit ist in der Realität meistens nicht der Fall, da der Katalysator durch äußere Einflüsse (Vergiftung [73] oder Katalysatorverbrauch [74, 75]) in seiner Lebensdauer limitiert wird. Die Lebensdauer kann als Standzeit aufgefasst werden, in der der Katalysator eine wirtschaftlich nutzbare Aktivität und Selektivität gewährleistet. [76]

In den meisten Reaktionen entstehen neben dem gewünschten Produkt noch Nebenprodukte. Die Selektivität eines Katalysators fördert die Bildung des Produktes, indem er diese gegenüber möglichen Parallelreaktionen beschleunigt. [77]

Die reversible Bindung der Edukte an den Katalysator führt zu einer mehrstufigen Bildung des Produktes. Die einzelnen Stufen besitzen Aktivierungsenergien (E_A), die durch Aufsummieren eine geringere Aktivierungsenergie gegenüber der unkatalysierten Reaktion aufweisen. [76] Ein guter Katalysator zeichnet sich dadurch aus, dass er langzeitstabil ist und, bezogen auf dessen Molzahl, möglichst eine hohe Ausbeute an Produkt in kurzer Zeit liefert (*engl. turnover frequency* (TOF)). [78]

Eine Einteilung der Katalyse erfolgt durch das Reaktionssystem. Befinden sich Reaktanden und Katalysator in derselben Phase, d.h. beide sind gasförmig oder flüssig, so handelt es sich um eine homogene Katalyse. Der Nachteil dieser Katalyse liegt in der Rückgewinnung des Katalysators. Destillation oder Ultrafiltration sind häufig angewendete Verfahren, die zeitaufwändig und kostspielig sind. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse bietet die Variante der heterogenen Katalyse eine einfachere Durchführung und Rückgewinnung. Der Katalysator liegt in diesen Systemen als Feststoff vor und die Reaktanden befinden sich in einem gasförmigen oder flüssigen Zustand. [77] Demnach kann der Katalysator ohne großen Aufwand aus dem System entfernt werden und findet in Festbettreaktoren häufig Anwendung. [78]

Die Schnittstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse bilden die Nanokatalysatoren. Derartige Systeme werden „quasi-homogen“ oder „löslich heterogene“ Katalysatoren bezeichnet. [79] Nanokatalysatoren werden bei vielen chemischen Reaktionen eingesetzt, wie zum Beispiel der Hydrierung von Olefinen oder der Oxidation von CO

durch Gold Nanopartikel. [80] Weit verbreitet ist auch der Einsatz von Palladium Nanopartikeln zur Bildung von C-C Kupplungen. [81] Die ersten Anfänge der Nanokatalysatoren wurden mit Nanopartikeln getestet. Die Herstellung beinhaltet die Reduktion eines Metallsalzes unter Verwendung von Stabilisatoren. Als Reduktionsmittel werden häufig molekularer Wasserstoff [82] oder Natriumborhydrid [83] verwendet. Polymere [84], Dendrimere [85] oder ionische Flüssigkeiten [86] finden Anwendung als Stabilisatoren. Die hohe spezifische Oberfläche sowie hohe Konzentrationen niedrig koordinierter Spezies und Oberflächenfehlstellen erklären die hohe katalytische Aktivitäten der Nanopartikel. [79]

2.3.1 Katalyse der Reaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol

Anhand einer Modellreaktion kann die Aktivität eines Katalysators bestimmt werden. Die Definition einer Modellreaktion für eine Reaktion mit Nanokatalysatoren basiert auf drei Kriterien. Das Hauptkriterium beinhaltet die Umsetzung eines Eduktes zum Produkt nur in Anwesenheit des Katalysators und ohne die Entstehung von Nebenprodukten. Das zweite und dritte Kriterium berücksichtigen die kinetische Analyse der Reaktion als Funktion der Temperatur und die Wahl des Lösungsmittels. Die stattfindende Reaktion sollte bei Raumtemperatur ablaufen und als Lösungsmittel Wasser verwendet werden. [87]

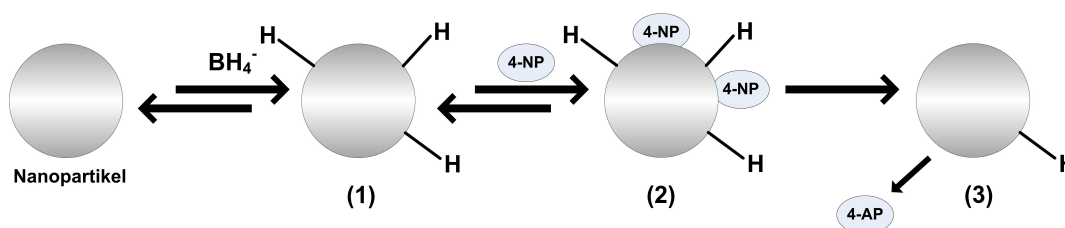


Abbildung 2.8: Mechanismus der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol an der Oberfläche eines Nanopartikels.

(1) Wasserstoff Adsorption an der Oberfläche des Katalysators; **(2)** 4-NP Adsorption an der Oberfläche des Katalysators; **(3)** Reaktion von 4-NP zu 4-AP und Desorption von 4-AP.

Reaktionen, die sich in der Literatur als Modellreaktion etabliert haben und die Kriterien erfüllen, sind die Reduktion von 4-Nitrophenol und Hexacyanoferrat. Diese Reaktionen laufen beide in Anwesenheit von Borhydrid-Ionen ab und der Reaktionsverlauf kann mit Hilfe eines UV-Vis Spektrometers verfolgt werden. [88, 89] Die Reaktionen werden häufig durch viele Edelmetalle, wie Pt [90], Ag [91], Pd [92], Cu [93] und Au [94] katalysiert, sodass diese Modellreaktionen für die synthetisierten Nanostrukturen in Betracht gezogen werden können.

In dieser Arbeit wird die katalytische Aktivität der synthetisierten Nanostrukturen anhand der Umsetzung von 4-Nitrophenol (4-NP) zu 4-Aminophenol (4-AP) untersucht.

Die ablaufenden Oberflächenreaktionen folgen dem Prinzip des Langmuir-Hinshelwood Mechanismus (**Abbildung 2.8**). Nach diesem Mechanismus adsorbieren beide Reaktanden an der Oberfläche des Katalysators.

Das Lösen von Natriumborhydrid in Wasser führt zur Zersetzung des Borhydrid-Ions zur Borsäure. Der Wasserstoff, der bei dieser Reaktion frei wird, adsorbiert an der Oberfläche des Katalysators. Die Gleichgewichtsreaktion kann durch die **Gleichungen (2.11) und (2.12)** beschrieben werden.



Das resultierende und instabile Natriummetaborattetrahydrat reagiert im wässrigen Medium weiter zur Borsäure. Der adsorbierte Wasserstoff an der Oberfläche des Katalysators ist notwendig für die Umsetzung von 4-Nitrophenol, das als

zweiter Reaktand an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Die Bildung von 4-Aminophenol aus 4-Nitrophenol erfolgt über zwei Zwischenstufen (**Abbildung (2.9)**).

Zunächst reagiert das 4-Nitrophenol mit dem Wasserstoff unter Wasserabspaltung zu 4-Nitrosophenol, das zum stabilen 4-Hydroxylaminophenol weiterregiert. Die Anwesenheit von Wasserstoff bewirkt die weiterführende Reduktion des 4-Hydroxylaminophenols zum gewünschten Endprodukt.

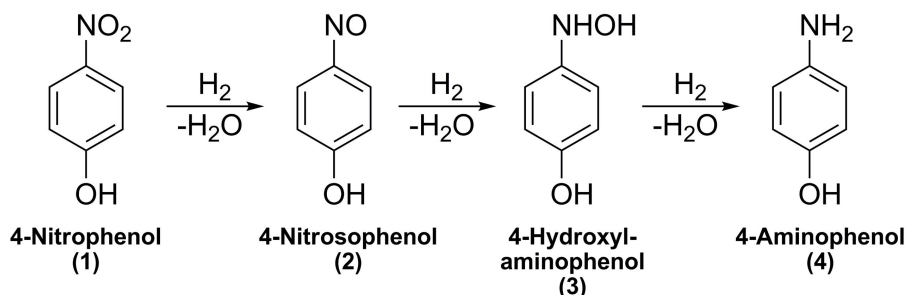


Abbildung 2.9: Reduktion von 4-Nitrophenol (1) zu 4-Aminophenol (4) über die Zwischenstufen von 4-Nitrosophenol (2) und 4-Hydroxylaminophenol (3).

Aufgrund der unterschiedlichen Wellenlängenbereiche der Absorptionsmaxima von Edukt und Produkt kann die UV-Vis Spektroskopie zur Analyse des Reaktionsverlaufs angewendet werden. Die Analyse einer wässrigen Lösung von 4-Nitrophenol ergibt ein Absorptionsmaximum bei 300 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich bei der Zugabe der Natriumborhydrid-Lösung zu 400 nm. Die Verschiebung deutet auf die Entstehung eines 4-Nitrophenolats-Ions (**Abbildung 2.10**) hin.

Nach Zugabe eines Katalysators startet die Reaktion bei Raumtemperatur und die resultierende Umsetzung zu 4-Aminophenol ist erkennbar durch die steigende Absorptionsbande bei 300 nm. Der Verbrauch an 4-Nitrophenol wird durch die Abnahme des Maximums bei 400 nm ersichtlich.

Das Natriumborhydrid wird im Überschuss eingesetzt, sodass die eigentliche Reaktion 2. Ordnung nach dem Prinzip einer Reaktion 1. Ordnung (pseudo-erster Ordnung) abläuft. [95] Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k der Reaktion wird über die Auftragung von $\ln(a/a_0)$ gegen die Zeit erhalten.

$$\frac{dc_t}{dt} = kc_t \quad (2.13)$$

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt aus dem zugehörigen Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung (**Gleichung (2.13)**). Das Geschwindigkeitsgesetz beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration c_t an 4-Nitrophenol zu einem gewissen Zeitpunkt t . [87] Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Steigung der Geraden. Das Lambert-Beersche Gesetz erlaubt die Gleichsetzung der gemessenen Absorbanz mit der Konzentration.

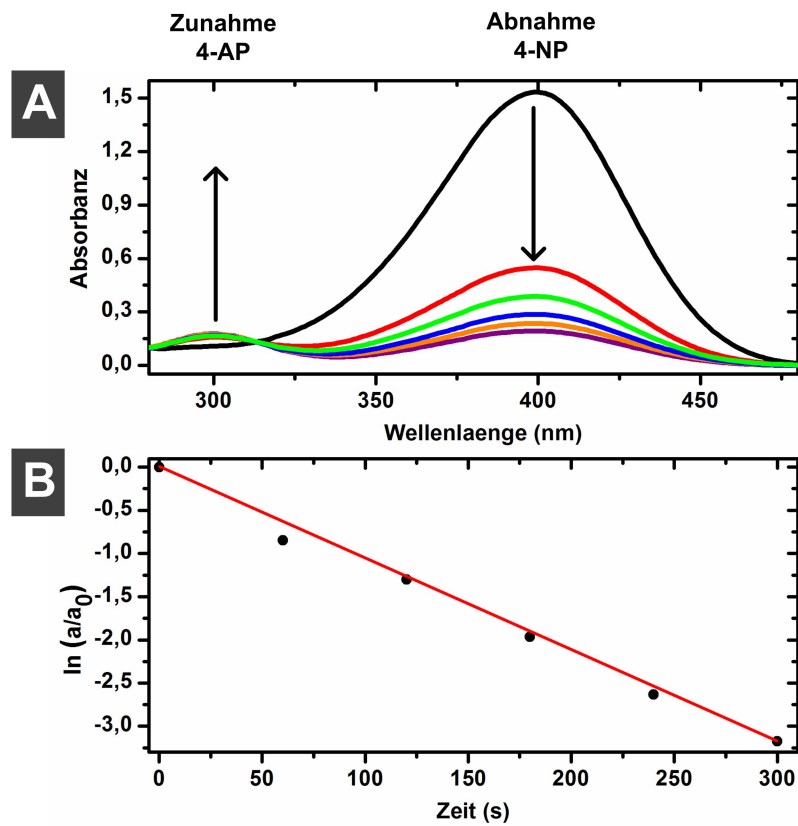


Abbildung 2.10: (A) UV-Vis Spektren zum Reaktionsverlauf von 4-NP zu 4-AP; (B) Auftragung $\ln(a/a_0)$ gegen die Zeit zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

2.4 Nanomaterialien als Sensoren

Die Sensorik besitzt einen hohen Stellenwert mit großem Potential in den Bereichen der Gesundheit, Umweltüberwachung und Lebensmittelchemie. Die Integration von Nanomaterialien in die Mikrosensorik ermöglicht deren Verbesserung. Der Mechanismus eines chemischen Sensors basiert auf der molekularen Erkennung eines Stoffes und wandelt die Erkennungssignale zu digitalen Informationen um. Die Signale sind auf elektrische, optische, gravimetrische oder thermische Effekten zurück zu führen. Die Sensorik ist eine akkurate, schnelle und günstige analytische Methode. Ihre Bauelemente sollen einfach in die Elektronik eingebunden und integriert werden können. [96]

Das Miniaturisieren der Bauelemente erfüllt die Kriterien der Kostenersparnis und kann im Alltag (Kraftfahrzeugen, Computer-Festplatten oder Mobiltelefonen) gezielt eingesetzt werden. Die Basis von kleinen Sensorelementen ermöglicht eine schnellere Bestimmung und Übermittlung der Messwerte und benötigt nur kleine Probenvolumina im Gegensatz zu Mikrosensoren. [97]

Die technologischen Grundlagen für die Bauelemente in nanoskaligen Dimensionen bilden Reaktions-, Adsorptions- oder Bindungsprozesse die zur optischen, biologischen, chemischen oder physikalischen Analyse verwendet werden. Dazu zählt die Erforschung von nanoskopischen Domänen, Messungen von lokalen Konzentrationsprofilen, Detektion in mikrofluidischen Systemen und *in vivo* Überwachung von neurochemischen Ereignissen, zum Beispiel die Detektion einer stimulierten Dopamin Ausschüttung. [96] Die einzigartige Oberflächenchemie und thermische Stabilität, sowie das hohe Oberflächen zu Volumenverhältnis werden als positiv für die Sensorherstellung erachtet. [13, 14] Damit soll die Sensitivität und die Ansprechzeit für spezielle Analysen verbessert werden. [14, 98, 99]

Nanoskalierte Metall Strukturen sind in der Literatur vielfach zu finden. Palladium und Platin Nanostrukturen werden zur Oxidation von diversen Alkoholen [100, 101, 102] oder Gold und Kupfer Nanomaterialien zur Detektion von Wasserstoffperoxid [103, 104] eingesetzt.

Elektrochemische Sensoren messen die Änderung von Strom (Amperometrie und Voltammetrie), Spannung (Potentiometrie), Impedanz- oder Leitfähigkeitsänderungen, die entweder elektrische Ladung selektiv oder sensitiv transferieren oder separieren. In diesem Abschnitt werden die Anwendungsgebiete der Ethanol und Methanol Oxidation und der Wasserstoffperoxid Detektion an Nanomaterialien näher erläutert, die auf der Messmethode der Amperometrie und Cyclovoltammetrie basieren.

2.4.1 Aktive Oberflächenbestimmung von Palladium und Platin

Die Bestimmung der aktiven Oberfläche für Palladium und Platin erfolgte in einer Schwefelsäure Lösung mit bekannter Konzentration. [105]

Im Potentialrücklauf wird das entstandene Platinoxid wieder zu elementarem Platin reduziert (**Abbildung 2.11 B(4)**) und die Desorption der Hydroxid-Ionen findet statt (**Abbildung 2.11 B(5) und B(6)**). [106]

$$EASA = \frac{Q_S}{Q_C} \quad (2.14)$$

Die Aktivität der Oberfläche wird aus dem Verhältnis des Integrals Q_S des Reduktionspeaks des Elementes und des stoffspezifischen Konversionsfaktors Q_C bestimmt. Der Konversionsfaktor für Palladium beträgt $405 \mu\text{C cm}^{-2}$ [107] und für Platin $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [108]. **Gleichung (2.14)** beschreibt die resultierende elektrochemische aktive Oberfläche (*EASA* (engl. *electrochemical active surface area*)).

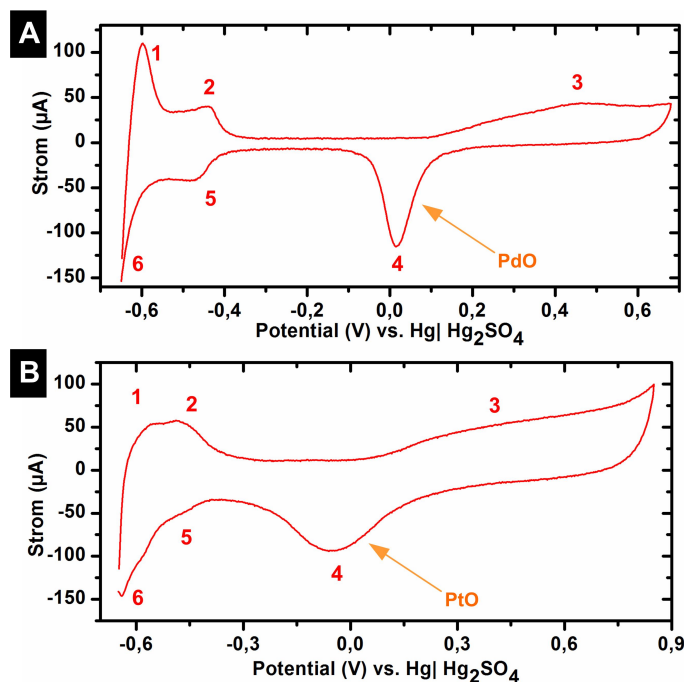
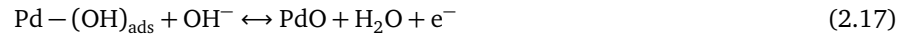


Abbildung 2.11: (A) Cyclovoltammogramm zur aktiven Oberflächenbestimmung von Palladium; (B) Cyclovoltammogramm zur aktiven Oberflächenbestimmung von Platin; ablaufende Prozesse: **(1)** und **(2)** Wasserstoffdesorption am Metall; **(3)** Oxidation des elementaren Metalls zum Metalloxid; **(4)** Reduktion des Metalloxids zum elementaren Metall; **(5)** und **(6)** Wasserstoffadsorption am Metall.

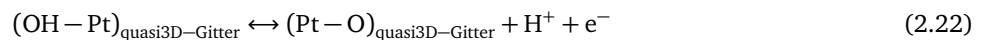
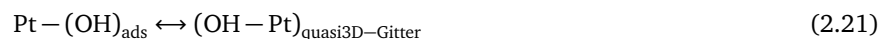
Der Mechanismus auf der Katalysatoroberfläche für die einzelnen Teilreaktionen kann durch die nachfolgenden Gleichungen beschrieben werden. [105] Zunächst findet eine Wasserstoffdesorption statt (**Abbildung 2.11 A(1)** und **A(2)**) und anschließend wird das elementare Palladium zu Palladiumoxid oxidiert (**Abbildung 2.11 A(3)**). Im Rücklauf

wird das Palladiumoxid zu elementarem Palladium reduziert (**Abbildung 2.11 A(4)**), und bei negativeren Potentialen lagert sich ein Wasserstoff an die Oberfläche des Palladiums an (**Abbildung 2.11 A(5)** und **2.11 A(6)**).



Die Schwefelsäure stellt das Proton für den Schritt der Wasserstoffadsorption zur Verfügung (**Gleichung (2.15)**). Die freien Hydroxid-Ionen adsorbieren an der Oberfläche (**Gleichung (2.16)**) und reagieren mit den weiteren Hydroxyl-Ionen aus der Lösung zu Palladiumoxid (**Gleichung (2.17)**). Als Nebenreaktion wird die Reaktion des adsorbierten Wasserstoffs mit den adsorbierten Hydroxid-Ionen zu Wasser beobachtet, das im Rücklauf zur Reduktion zum elementaren Palladium benötigt wird.

Die stattfindenden Oberflächenprozesse bei Platin verhelfen dessen aktive Oberfläche zu bestimmen (**Abbildung 2.11 (B)**). Die Oxidation von Platin zu Platinoxid beinhaltet drei wesentliche Schritte:



Zunächst entstehen durch die Autoprotolyse des Wassers Hydroxid-Ionen, die an der Oberfläche des Platins adsorbieren (**Gleichung (2.20)**, **Abbildung 2.11 B(1)** und **B(2)**). Durch einen anschließenden Platzaustausch zwischen den adsorbierten Hydroxid-Ionen und der Platin-Oberflächenatome entsteht ein sogenanntes quasi 3D-Gitter (**Gleichung (2.21)**), der die Oxidation von Hydroxid-Ionen zur Folge hat (**Gleichung (2.22)**, **Abbildung 2.11 B(3)**). [106]

Um eine definierte Aussage über die Effizienz eines Katalysators treffen zu können ist die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Nanomaterialien von entscheidender Bedeutung. Bei Palladium erfolgt die Bestimmung über die Entstehung des Palladiumoxids und bei Platin wird die Wasserstoffadsorption betrachtet.

2.4.2 Ethanol- und Methanol-Oxidation

Die Brennstoffzelle beruht auf dem Prinzip die chemische Energie eines Brennstoffs durch elektrochemische Vorgänge in Elektrizität umzuwandeln. Die Direkte Methanol Brennstoffzelle (*engl. Direct Methanol Fuel Cell*) und Direkte Ethanol Brennstoffzelle (*engl. Direct Ethanol Fuel Cell*) nutzen die Verbrennungsenthalpie organischer Brennstoffe zur Erzeugung von elektrischer Energie. Alkohol Brennstoffzellen arbeiten bei milden Bedingungen und liefern, solange Brennstoff vorhanden ist, kontinuierlich Energie. Die Alkohole können ohne weitere Aufarbeitungsschritte eingesetzt werden und haben eine höhere Energiedichte als Gas-Brennstoffzellen. [109]

Bei der Umsetzung des Brennstoffs findet ein Oxidationsprozess der Alkohole statt, der abhängig von der Länge der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette ist. Die Bereitschaft zur Reaktion nimmt mit der Länge der Kette ab. Dem entsprechend ist Methanol leichter als Ethanol zu oxidieren und liefert beim Verbrennungsprozess eine Energiedichte von $702,32 \text{ kJ mol}^{-1}$. [110] Ethanol ist eine potentielle Alternative zu Methanol. Zwar ist dessen Bereitschaft zur Reaktion geringer, jedoch ist dieses kostengünstiger. Des Weiteren wird durch die Verbrennung der Ressource eine höhere Energiedichte von $1325,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ erzielt. [109]

Das Ziel ist eine hohe Umsetzung des Brennstoffs und damit verbunden eine hohe Leistung. Die Wahl des Katalysators ist dabei von entscheidender Bedeutung. Dessen aktive Oberfläche (*EASA*) sollte möglichst groß sein, damit genügend Brennstoff in kürzester Zeit umgesetzt werden kann. Nanokatalysatoren besitzen durch ihr großes Oberflächenvolumen das Potential für diese Anwendung. [111]

Die Verwendung von nanostrukturierten Platin und Palladium Katalysatoren hat sich für dieses System etabliert. Hierbei hat sich der Trend gezeigt, dass Platin Katalysatoren [112] zu einer höherer Umsetzung von Methanol führen, wohingegen Palladium Katalysatoren [113] in Ethanol-basierten Brennstoffzellen eingesetzt werden.

Als Produkt der Verbrennung der beiden primären Alkohole (Methanol und Ethanol) entstehen über die Zwischenstufe des Aldehyds die jeweiligen Carbonsäuren (Ameisensäure und Essigsäure) und Kohlenstoffdioxid. Anhand cyclovoltammetrischer Untersuchungen kann die Effizienz des Katalysators für den Einsatz in einer Brennstoffzelle bestimmt werden. Ein Drei-Elektroden-Aufbau bestehend aus einem Platinnetz, einer Referenzelektrode und einer Arbeitselektrode mit dem entsprechenden Katalysator dient als elektrochemische Apparatur. Der Brennstoff wird in einem Elektrolyten gelöst und die Bereitschaft des Katalysators zur Oxidation der Alkohole zu Carbonsäuren analysiert. Die Verbrennung findet in alkalischen Medien statt.

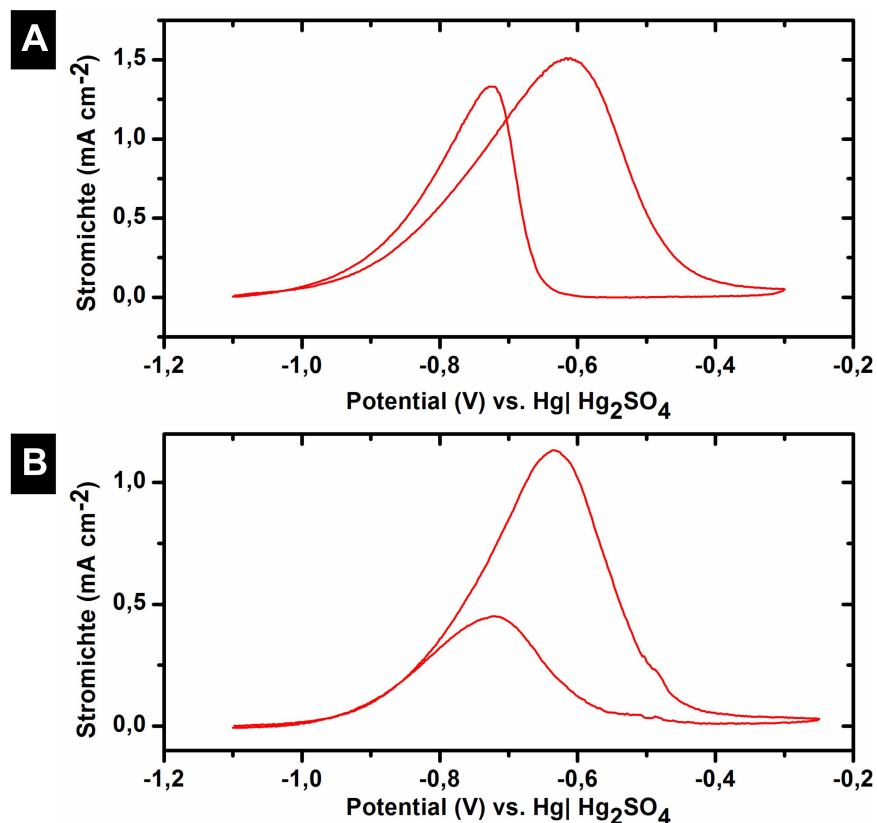


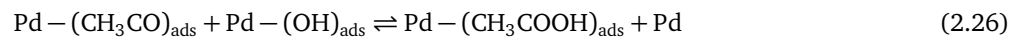
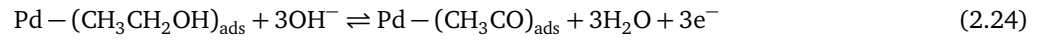
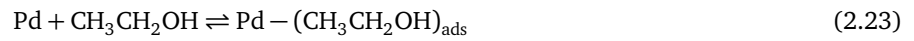
Abbildung 2.12: (A) Cyclovoltammogramm der Oxidation von Ethanol zu Essigsäure durch einen Palladium Katalysator; (B) Cyclovoltammogramm der Oxidation von Methanol zu Ameisensäure durch einen Platin Katalysator.

Die Oxidation von Ethanol zur Essigsäure erfolgt über die Zwischenstufe des Aldehydes. Die beiden Oxidationspeaks bei -0,6V und -0,7V vs. Hg|Hg₂SO₄ im Cyclovoltammogramm (**Abbildung 2.12 (A)**) deuten auf die Bildung von Ethanal und Essigsäure hin. Am ersten Maximum (**Abbildung 2.12 (A)**) bei 0,6 V vs. Hg|Hg₂SO₄ wird Ethanol an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und zu Ethanal umgewandelt. [114] Nach Überschreiten des Maximums fällt der Strom durch die Bildung von PdO ab. Parallel zur Oxidation von Ethanal zur Essigsäure bei -0,7 V vs. Hg|Hg₂SO₄ findet die Reduktion des Palladiumoxids statt. [114]

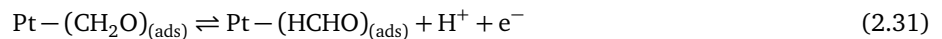
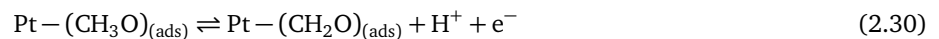
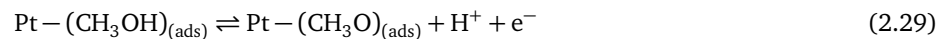
Die Oberflächenprozesse bei der Oxidation von Ethanol an Palladium können mit den nachfolgenden Gleichungen beschrieben werden.

Zunächst lagert sich das Ethanol an der Oberfläche des Palladiums an (**Gleichung (2.23)**). Das Ethanol reagiert mit den Hydroxid-Ionen in der Lösung zu Ethanal (**Gleichung (2.24)**) und zusätzlich adsorbieren weitere Hydroxid-Ionen aus der Lösung an der Oberfläche des Palladiums (**Gleichung (2.25)**).

Die beiden absorbierten Spezies reagieren weiter zur Essigsäure (**Gleichung (2.26)**), die von der Oberfläche desorbiert und als Acetat-Ion in der Lösung vorliegt (**Gleichung (2.27)**).



Die Methanol Oxidation unter der Verwendung eines Platin Katalysators findet ebenfalls im alkalischen Medium statt. Die Oxidation von Methanol zu Ameisensäure erfolgt über die Zwischenstufe des Aldehyds. Die beiden Oxidations-peaks bei -0,65 V und -0,8 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ im Cyclovoltammogramm (**Abbildung 2.12 (B)**) deuten auf die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure hin. Zunächst adsorbiert Methanol an der Oberfläche des Katalysators (**Abbildung 2.12 (B)**, **Gleichung (2.28)**) bei 0,65 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ und wird zu Formaldehyd oxidiert (**Gleichung (2.29)** bis **Gleichung (2.31)**). [110]

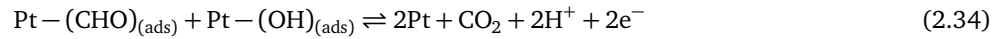
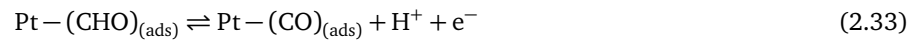


Die Reaktion zu Ameisensäure wird durch die Anwesenheit von Hydroxid Ionen gefördert (**Gleichung (2.32)**). Erreicht wird dies durch die Verwendung von Laugen als Lösungsmittel.

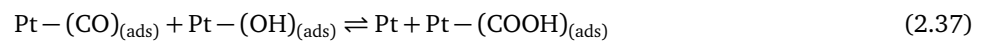
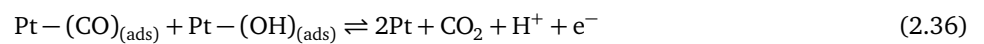


Der Katalysator wird während der Reaktion durch CO und CO_2 vergiftet. Die Entstehung von CO (**Gleichung (2.33)**) und CO_2 (**Gleichung (2.34)**) kann über den Zwischenschritt der Ameisensäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit zur

Entstehung von CO₂ erfolgt über das adsorbierte Endprodukt (**Gleichung (2.35)**).



Die Vergiftung des Katalysators kann durch einen Überschuss an Hydroxid Ionen unterdrückt werden. Der Überschuss an Hydroxid Ionen bewirkt bei positiven Potentialen die Oxidation des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids zu Kohlenstoffdioxid (**Gleichung (2.36)**) oder die Reaktion zur Ameisensäure (**Gleichung (2.37)**).



In wissenschaftlichen Arbeiten konnte mittels *in situ* Infrarot Reflexions Spektroskopie die verschiedenen adsorbierten Intermediate während des Prozesses bestimmt werden. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Reaktion zu Kohlenstoffmonoxid (**Gleichung (2.33)** und **Gleichung (2.35)**) der Hauptgrund für die Vergiftung von reinem Platin ist. [115, 116, 117]

2.4.3 Wasserstoffperoxid Detektion

Wasserstoffperoxid ist in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens verbreitet. Die Chemikalie ist ein Bestandteil von Textilien, Putzmitteln und Abwasseraufbereitung. [118] Die Toxizität des Stoffes gegenüber dem lebenden Organismus ist bekannt, jedoch besitzt dieser Stoff eine entscheidende Funktion als Signalmolekül in pflanzlichen und tierischen Zellen. Als Antwortreaktion auf bestimmte Stresssituationen im Organismus steigt die Produktion von Wasserstoffperoxid an. [119] Die Detektion von Wasserstoffperoxid ist nicht nur ein Schutzfaktor für den Menschen, sondern bietet auch die Möglichkeit mehr über pflanzliche und tierische Organismen in Erfahrung zu bringen.

Wasserstoffperoxid besitzt die chemische Eigenschaft in wässrigen Lösungen in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist bei Raumtemperatur sehr gering. Durch Katalysatoren, wie Ag, Au, Pt, Fe und Cu Salze kann die Zersetzungsgeschwindigkeit ohne Wärmezufuhr erhöht werden. [120]

Die charakteristischen Eigenschaften des Wasserstoffperoxids sind zum einen die oxidierende und zum anderen die reduzierende Wirkung gegenüber Chemikalien. Der Grund für diese Eigenschaften ist das Sauerstoffatom in der Verbindung mit einer Oxidationszahl von -1. Die Reduktion von Wasserstoffperoxid führt zur Bildung von Wasser (**Gleichung (2.38)**). Bei der Oxidation von Wasserstoffperoxid kommt es zur Bildung von Sauerstoff (**Gleichung (2.39)**). Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids ist jedoch weniger ausgeprägt, sodass diese Verbindung meist als Oxidationsmittel eingesetzt wird. [120]



Die Detektion von Wasserstoffperoxid mit Au Nanokatalysatoren zeigt, dass diese auch ohne die Verwendung von Enzymen hohe Sensitivitäten und kurze Ansprechzeiten aufweisen. [121, 122] Die selektive Reduktion von Wasserstoffperoxid durch edle Metalle ist in sauerstoffarmer Umgebung zu beobachten. [123] Aus diesem Grund werden die Messungen unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Wasserstoffperoxid wird in einer Pufferlösung pH 7 gelöst. Aus dem Cyclovoltammogramm wird ersichtlich, dass sowohl eine Oxidation als auch eine Reduktion des Wasserstoffperoxids zu beobachten ist (**Abbildung 2.13 (A)**).

Bei negativen Potentialen ($-0,6\text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{SO}_4$) findet die Reduktion des Wasserstoffperoxids statt (**Abbildung 2.13 (A)**). Die Oxidation des Wasserstoffperoxids ist bei positiven Potentialen ($0,1\text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{SO}_4$) zu beobachten (**Abbildung 2.13 (A)**).

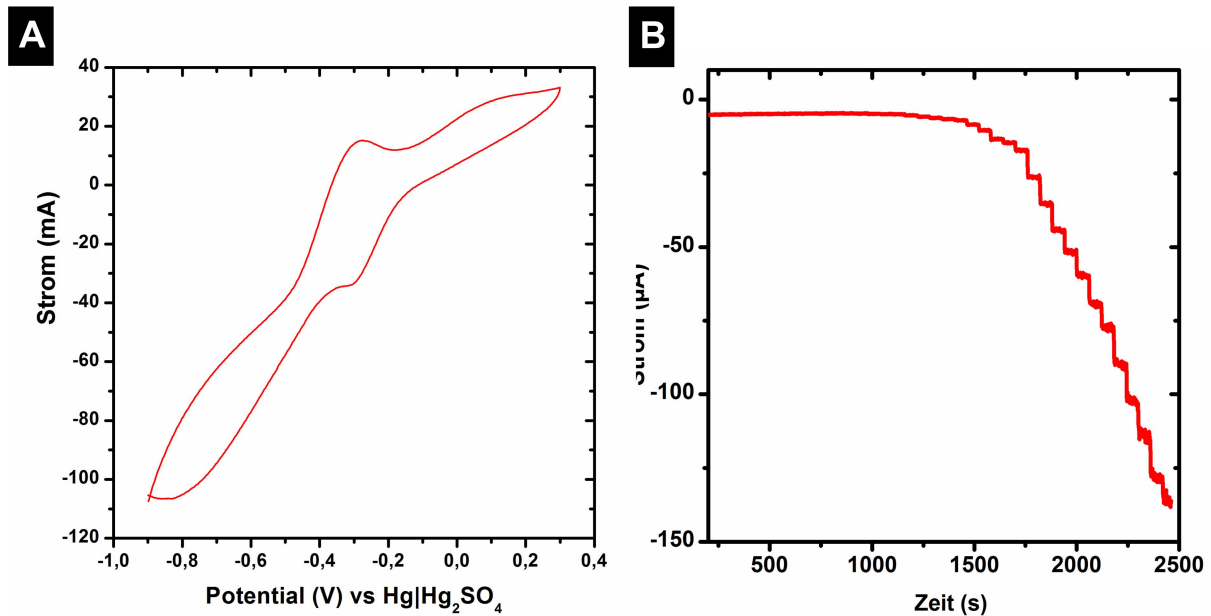


Abbildung 2.13: (A) Typisches Cyclovoltammogramm bei der Verwendung eines Au Nanokatalysators bei einer definierten H_2O_2 Konzentration; (B) Amperometrischer Strom-Zeit Verlauf zur Bestimmung der Selektivität und Ansprechzeit des Katalysators bei der Reduktion von H_2O_2 .

Aufgrund des hohen Wirkungsgrades des zu beobachteten Reduktionsprozesses wird dieser zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Au Katalysatoren gewählt. [103, 124] Die Amperometrie ermöglicht eine Aussage über die Sensitivität und Ansprechzeit des Katalysators. Hierfür wird bei einem festgelegten Potential eine definierte Menge an Lösung einer bekannten Konzentration an Wasserstoffperoxid in den Elektrolyten gegeben, das eine Konzentrationsänderung zur Folge hat (**Abbildung 2.13 (B)**). Die steigende elektrochemische Umsetzung des Analyten führt zu einer Erhöhung des stationären Verhaltens des Stromes nach jeder Zugabe. Anhand dieser erfolgt die Bestimmung der Eigenschaften des Sensors.

2.5 Die grüne stromlose Metallabscheidung

Der Mechanismus der stromlosen Metallabscheidung baut auf der heterogenen Nukleation von Nanopartikeln auf. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren liegt in der Unterdrückung der homogenen Nukleation, die die Entstehung von Nanopartikeln in der Lösung zur Folge hat. Die Hauptkomponenten zur Herstellung von Nanopartikeln sind eine Metallquelle und ein Reduktionsmittel. Zudem wird meist ein Additiv hinzugegeben, das die Agglomeration der Nanopartikel verhindern soll. Die verwendeten Stabilisatoren in konventionellen Nanopartikel Synthesen sind meist Polymere [125], Dendrimere [126], Mikrogele [127] oder Kolloide [128].

Das Interesse an chemischen Prozessen verlagert sich auf die sichere und umweltbewusste Synthese von Produkten. Grüne Arbeiten knüpfen an die bestehenden Nanopartikel Synthesen an und ersetzen „nicht grüne“ Chemikalien. In den Synthesen werden Pflanzenextrakte verwendet, die einerseits als Stabilisatoren und andererseits als Reduktionsmittel fungieren können.

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die Ergebnisse der grünen stromlosen Metallabscheidung vorgestellt und diskutiert. Hierbei wird zunächst eine grüne Alternative des Sensibilisierungs- und Aktivierungsprozesses vorgestellt und darauf aufbauend Abscheidungslösungen für die Synthese von Au, Pd und Pt Nanoröhren entwickelt. Bei allen Synthesen werden die bisherigen Arbeiten in der Literatur als Vergleich genommen. Die erhaltenen Strukturen werden mittels REM, XRD und TEM charakterisiert. Die Effizienz der Reaktion wird durch die ICP-OES Messung analysiert, um den Gehalt an Metallquelle nach Beenden der Reaktion bestimmen zu können. Die Nanomaterialien werden in ausgewählten Anwendungen getestet und deren Aktivität mit Beispielen aus der Literatur verglichen.

2.5.1 Grüne Synthese von Gold Nanoröhren

Die grünen Synthesen von Au Nanopartikeln durch bestimmte Naturstoffe verdeutlichen, dass der Austausch von schädlichen Chemikalien zu definierten Nanopartikeln führen kann.

Shankar *et al.* zeigten in ihrer Arbeit einen Herstellungsprozess von Au Nanopartikeln mit *Punica granatum* Saft als Reduktionsmittel. [129] Ein weiteres Beispiel zur Synthese von Au Nanopartikeln durch *Aloe vera* Extrakte erzielten Chandran *et al.* [130] Kokosnussschalen Extrakte (*Cocos nucifera* Linn) besitzen reduzierende Eigenschaften und konnten zur Synthese von dreieckigen Au Nanopartikeln eingesetzt werden. [131]

Der Nachteil der Naturstoffe ist deren komplexe Zusammensetzung. Aus diesem Grund griffen Raveendran *et al.* auf das alt bekannte Verfahren der Silber Reduktion durch Zucker zurück und entwickelten eine kontrollierte Synthese von Ag Nanopartikeln [132], sowie für Au Nanopartikeln und Au-Ag Nanopartikel. [133] Die Beschichtung einer einfachen Trinkflasche mit Ag in Anwesenheit von D-Glucose ist ein beliebtes Schülerexperiment und in der Chemie bekannt als Silberspiegelprobe zum Nachweis von Zucker. [134] Ein weiteres Beispiel zur Synthese von grünen Au Nanopartikel wurde durch die Verwendung von Chitosan [135, 136] oder Natriumdodecylsulfat [137] ermöglicht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Möglichkeit besteht die 12 Prinzipien der Grünen Chemie in der Nanotechnologie anzuwenden und Nanopartikel Synthesen zu erneuern.

Die grünen Nanopartikel Synthesen geben Anregungen für die Modernisierung der stromlosen Metallabscheidung von Au Nanoröhren Synthesen. Konventionelle Arbeiten von Ali *et al.* [138], Brumlik *et al.* [139] und Martin *et al.* [140] beschäftigen sich mit der stromlosen Metallabscheidung von Au in unterschiedlichen Templaten. Ali *et al.* zeigten in ihrem Review über die stromlose Metallabscheidung von Au Nanostrukturen, dass Hypophosphite, Hydrazin, Formaldehyd, Borane und Borhydride zur Reduktion von Au Komplexen geeignet sind. [138] Brumlik *et al.* entwickelten eine Synthese von Metall Nanostrukturen, wie Nanoröhren und Nanostäbe, aufbauend auf mikroporösen Membranen aus anodisiertem Aluminium mit Formaldehyd als Reduktionsmittel. [139]

In diesem Kapitel wird schrittweise die gesundheits- und umweltschädlichen Chemikalien im Prozess der stromlosen Metallabscheidung ersetzt. Hierbei wird zunächst eine grüne Au Abscheidungslösung entworfen und eine grüne Sensibilisierungs- und Aktivierungslösung entwickelt. Am Ende werden beide modernisierten Verfahren zusammengeführt und ein vollständiger grüner Prozess zur stromlosen Au Abscheidung aufgezeigt.

2.5.1.1 Grüne Synthese von Gold Nanoröhren basierend auf konventioneller Aktivierung

Die Entwicklung eines grünen Au Abscheidungsprozesses knüpft an die in **Abschnitt 2.1.2** beschriebenen Prinzipien an. Zunächst wird versucht die *12 Prinzipien der Grünen Chemie* zu realisieren, die die Nutzung von umweltfreundlichen und nicht gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln und Chemikalien fordern. Im Vordergrund steht die Entwicklung einer Au Abscheidungslösung. Die ersten Ergebnisse der Synthese von Au Nanoröhren basieren auf einem konventionellen Sensibilisierungs- und Aktivierungsprozess. Die Zusammensetzung der Abscheidungslösung beinhaltet als Ligand EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure), das in einigen grünen Synthesen von Cu Nanopartikeln Anwendung findet. [141] Die Ascorbinsäure, als erneuerbare, günstige und harmlose Chemikalie, wird als Reduktionsmittel gewählt. Um den pH-Wert auf 5 einzustellen wird Haushaltsessig verwendet.

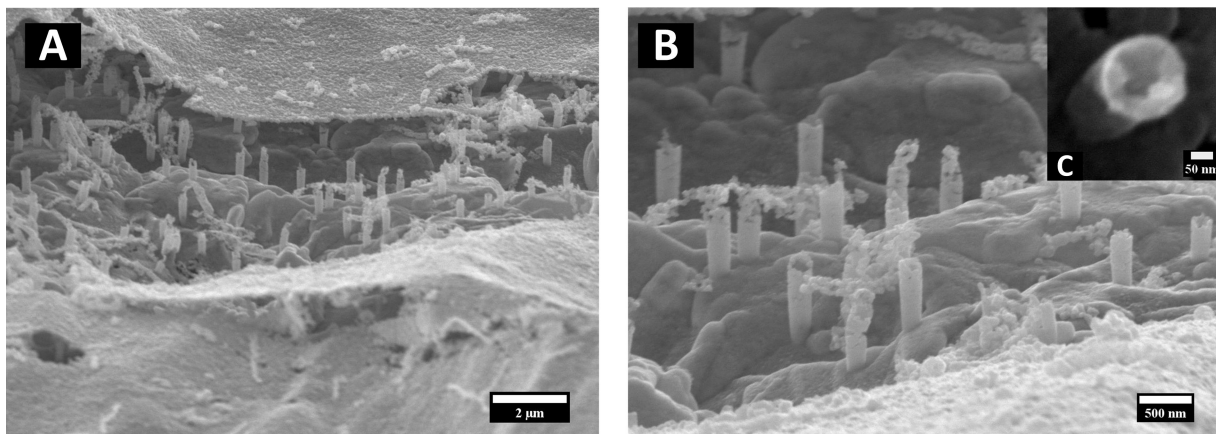


Abbildung 2.14: REM Aufnahmen zur Charakterisierung der Au NTs; (A) und (B) Au NTs zeigen einen dicken Metall Film und 500 nm lange Au NTs; (C) Au NT deren Pore durch zu schnellen Massentransport zugewachsen ist.

Der Ausgangspunkt für die Verwendung von geringen Konzentrationen an Metall Ion und Reduktionsmittel ist die Kenntnis, dass EDTA, im Gegensatz zu Ethylendiamin, ein schwacher Komplexbildner ist. Zum einen wird durch diese Wahl die heterogen autokatalysierte Reaktion auch bei einem schwachen Komplex bevorzugt und zum anderen wird eine langsame Reaktionskinetik gefördert. Das beabsichtigte Reaktionsergebnis ist die Entwicklung eines homogenen Metall Films an den Wänden innerhalb der Poren der Polymermembran. Zwar bieten die Polymer Template durch ihre Poren eine große Oberfläche für die Au Abscheidung, jedoch ist der Massentransport durch die Porenöffnung und Porenlänge limitiert (**Abschnitt 2.2.3**). Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und hohe Reaktandenkonzentrationen führen demnach zur Verstopfung der Porenöffnungen, wie es in **Abbildung 2.14 (C)** zu erkennen ist. Das Zuwachsen der Poren hat zur Folge, dass kurze Au Nanoröhren von 500 nm entstehen und bevorzugt ein homogener Au Film gebildet wird (**Abbildung 2.14 (A) und (B)**).

Die Verwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel stellt zwar eine umweltfreundliche Alternative dar, jedoch handelt es sich, im Vergleich zu bisher verwendeten Reduktionsmittel, um ein schwaches Reduktionsmittel. Dennoch erweist sich dieses als potentiell Reduktionsmittel für Au. Die Verringerung des Au Präkursors in der Reaktionslösung reicht aus, um die Synthese von Au Nanoröhren nur durch die Variation der Reaktionszeit zu steuern. Die langsame Reaktionsgeschwindigkeit, die erreicht wird, ermöglicht die vollständige Nutzung der Polymermatrix.

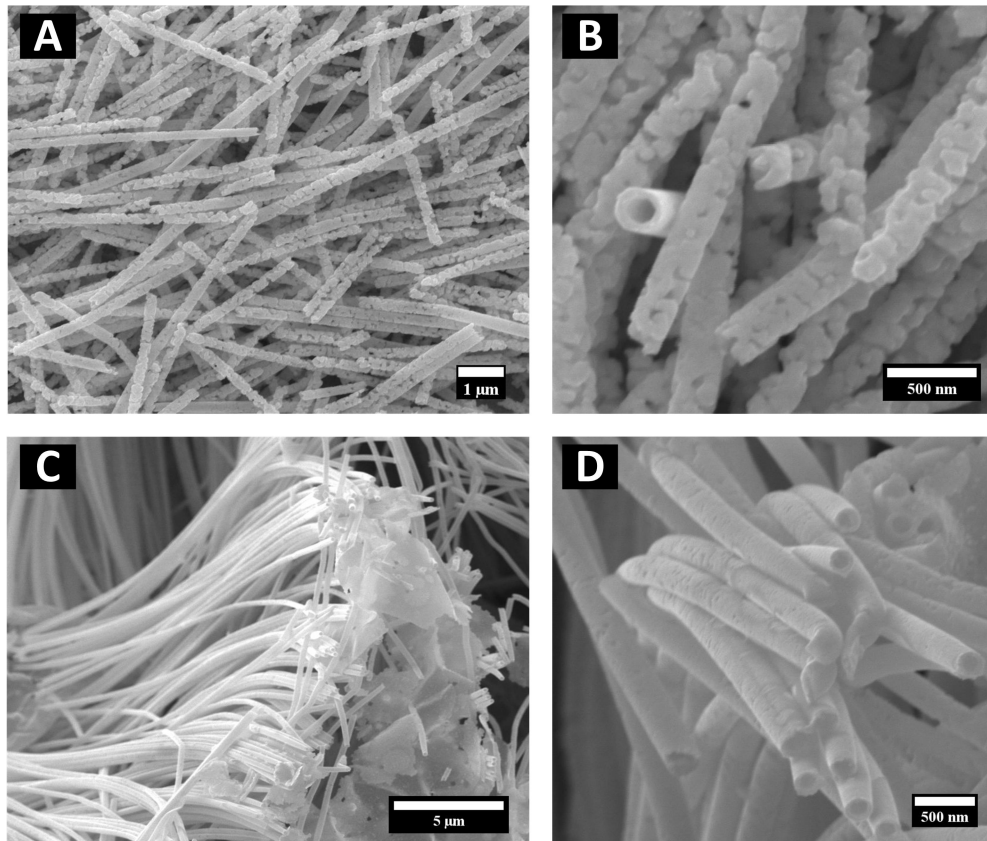


Abbildung 2.15: Charakterisierung der synthetisierten Au NTs mit einer grünen Abscheidungslösung nach Variation der Reaktionszeit; (A) und (B) REM Aufnahmen von porösen Au NTs nach einer dreitägigen Abscheidungszeit; (C) und (D) REM Aufnahmen von homogenen Au NTs nach einer siebentägigen Abscheidungszeit.

Die Veränderung der Reaktionsparameter ermöglicht die Beschichtung des Templates über dessen komplette Länge (Abbildung 2.15 (C)). Bei genauerer Betrachtung der Au Nanoröhren ist ein Porendurchmesser von 250 nm (Abbildung 2.15 (B) und Abbildung 2.15 (D)) erkennbar.

Ein weiterer Vorteil der Synthese ist die kontrollierbare Morphologie der Au Nanoröhren über die Reaktionszeit. Eine kurze Reaktionszeit führt zu porösen Au Nanoröhren (Abbildung 2.15 (A) und Abbildung 2.15 (B)) und eine lange Reaktionszeit zu homogenen Au Nanoröhren (Abbildung 2.15 (C) und Abbildung 2.15 (D)). Zusätzlich zeigen die TEM Aufnahmen eine unterschiedliche Wandstärke der beiden Au Nanostrukturen. Die porösen Au Nanoröhren (Abbildung 2.16 (A) bis Abbildung 2.16(D)) besitzen eine Wandstärke von 37 nm.

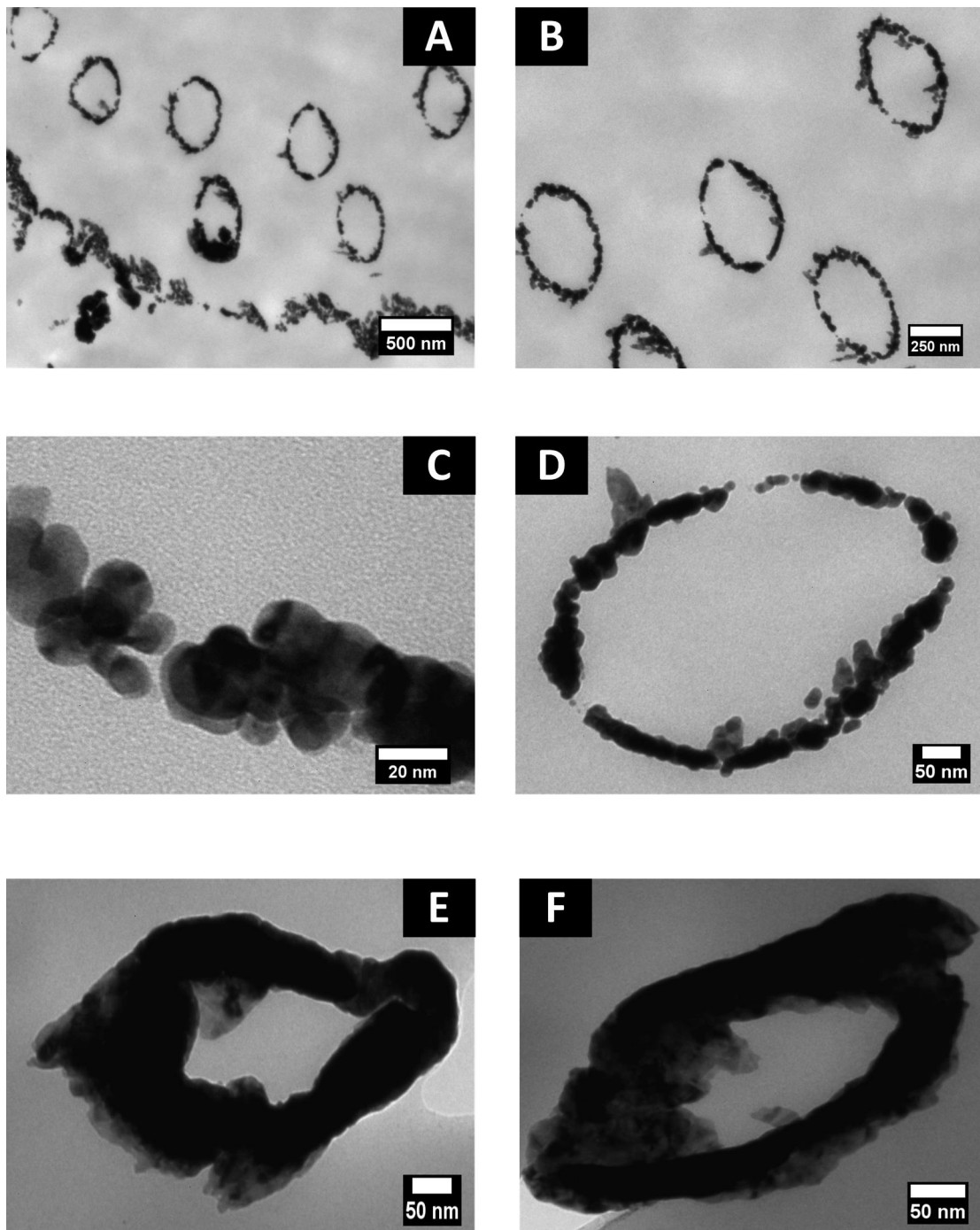


Abbildung 2.16: TEM Charakterisierung der synthetisierten Au NTs mit einer grünen Abscheidungslösung.; (A) bis (D) TEM Aufnahmen von porösen Au NTs nach einer dreitägigen Abscheidungszeit; (E) und (F) TEM Aufnahmen von homogenen Au NTs nach einer siebentägigen Abscheidungszeit.

Des Weiteren ist durch die Aufnahme erkennbar, dass sich die Au Nanoröhren aus kleinen, einzelnen Au Nanopartikeln zusammensetzen. Die Größe der einzelnen Au Nanopartikel beträgt im Durchschnitt 18 nm (**Abbildung 2.16 (C)**). Im Gegensatz dazu sind bei den geschlossenen Au Nanoröhren die einzelnen Au Nanopartikel schon zusammengewachsen (**Abbildung 2.16 (E), (F)**), sodass die Korngröße auf diese Weise nicht mehr zu bestimmen ist. Die resultierende Wand-

stärke der Au Nanoröhren beträgt 62 nm.

Die Ergebnisse der REM Aufnahmen zeigen ebenfalls, dass eine Entfernung der Polymermatrix möglich ist ohne die Au Nanoröhren zu zerbrechen oder zu verformen.

Die Charakterisierung mittels EDX (**Abbildung 2.17 (A)**) zeigt die Signale der Au L_{α} - und L_{β} -Linien bei 9,72 keV und 11,44 keV und der Au M_{α} -Linie bei 2,14 keV. Die erkennbaren Signale bei 0,42 keV und 1,73 keV stammen von Kohlenstoff (Polymer) und Silicium (Silicium-Wafer).[142]

Ein weiter wichtiger Aspekt der grünen Chemie ist eine hohe Umsetzung der Ausgangsverbindungen in das gewünschte Produkt (**Tabelle 2.1 Punkt 10**). Anhand der Abnahme an Au Ionen in der Reaktionslösung über einen Zeitbereich kann eine Aussage über die vollständige Umsetzung der Edukte zum Produkt getroffen werden. Die Bestimmung der Konzentration an Au Ionen in Abhängigkeit von der Zeit erfolgt über eine ICP-OES Analyse. Darüber hinaus bietet das Ergebnis der ICP-OES Messung die Möglichkeit eine Aussage über die Reduktionsstärke des grünen Reduktionsmittels zu treffen. Eine vollständige Umsetzung der Au Ionen bestätigt, dass grüne Reduktionsmittel eine Alternative für giftige und umweltschädliche Reduktionsmittel sind.

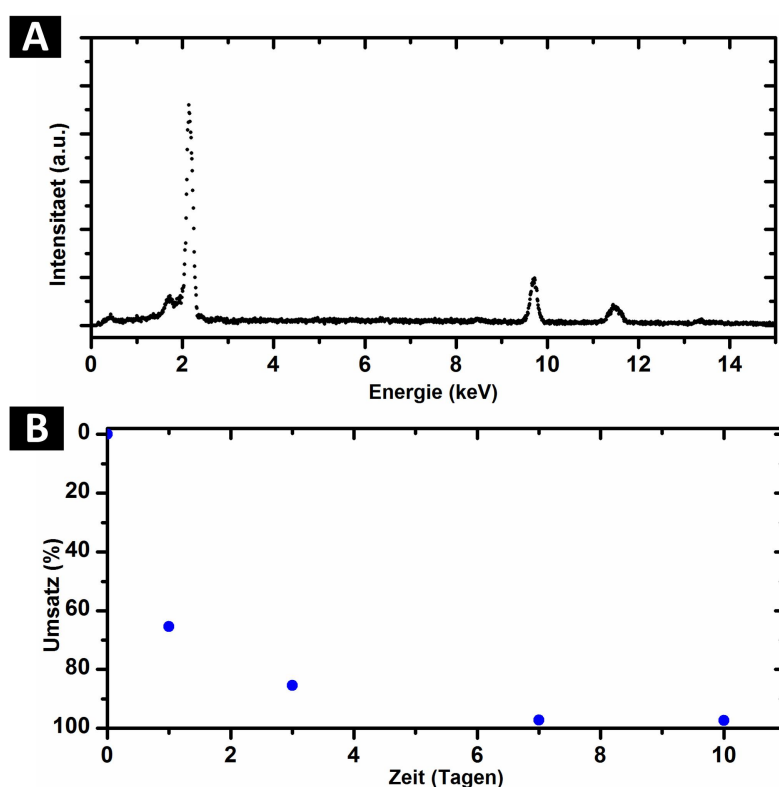


Abbildung 2.17: (A) EDX Charakterisierung der grünen synthetisierten Au NTs; (B) ICP-OES Messung: Auftragung des Umsatzes der Au Ionen in der Reaktionslösung zur Bestimmung der Konzentrationsabnahme in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

In der Versuchsreihe wurden gleich große und unbestrahlte Polymer Folien verwendet. Die Polymer Folien wurden sensibilisiert und aktiviert und anschließend für unterschiedliche Reaktionszeiten in die Au Abscheidungslösung gegeben.

Nach dem Entfernen der Polymer Folien aus den Reaktionslösungen, wurden diese auf den Gehalt an Au untersucht. Das Ausbleiben einer homogenen Nukleation an Au Nanopartikeln in der Reaktionslösung nach längerer Abscheidung deutet darauf hin, dass die vollständige Umsetzung der Au Ionen zum Au Film erfolgt. Das Ergebnis der ICP-OES Messung (**Abbildung 2.17 (B)**) bestätigt die Beobachten: nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen konnten die Au Ionen nahezu vollständige (97,2%) umgesetzt werden.

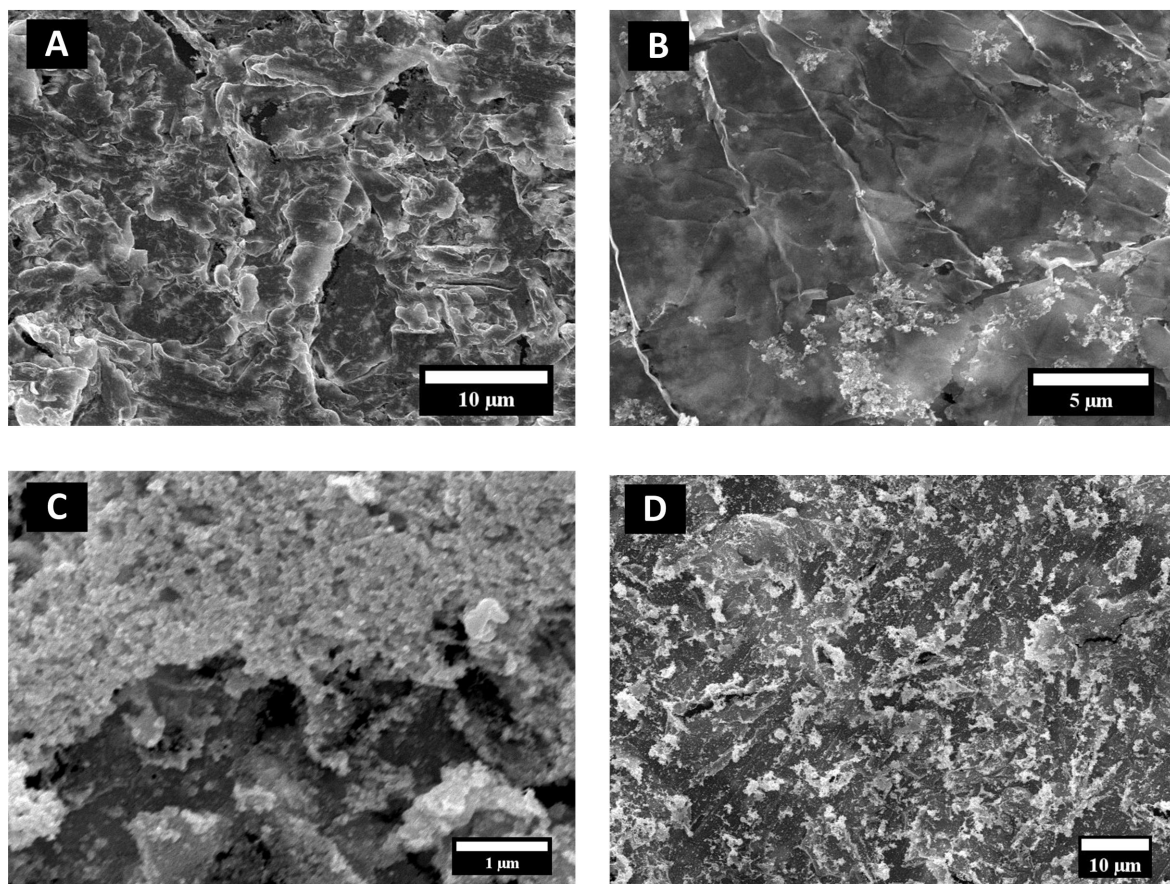


Abbildung 2.18: REM Aufnahmen von Au Filmen der ICP-OES Messungen; **(A)** Au Film nach 1 Tag Abscheidung; **(B)** Au Film nach 3 Tagen Abscheidung; **(C)** Au Film nach 7 Tagen Abscheidung; **(D)** Au Film nach 10 Tagen Abscheidung.

Die Untersuchung der Au Filme mittels REM spiegelt die Ergebnisse der ICP-OES Messung wider. Es ist deutlich eine Zunahme der Au Schichtdicke mit fortschreitender Reaktionszeit zu erkennen. Nach einem Tag Abscheidung ist ein dünner Au Film erkennbar (**Abbildung 2.18 (A)**), dessen Dicke nach 7 Tagen deutlich zugenommen hat (**Abbildung 2.18 (C)**). Die Analyse zeigt ebenfalls, dass nach einer zehntägigen Abscheidung auf der Oberfläche des Au Films sich weitere Au Keime gebildet haben (**Abbildung 2.18 (D)**).

2.5.1.2 Grüne Sensibilisierung und Aktivierung

Der Prozess der stromlosen Metallabscheidung beinhaltet die Sensibilisierung und Aktivierung von Templaten, die die Form der gewünschten Nanoröhren vorgeben. Mithilfe dieser beiden Teilschritte werden Ag Keime auf der Oberfläche als katalytische Zentren aufgebracht (**Abschnitt 2.2.2**). Von entscheidender Bedeutung sind die Dichte der Ag Keime und deren Verteilung auf der Polymeroberfläche.

Ziel ist es, durch eine geschlossene Benetzung an Ag Keimen ein homogenes Metallwachstum im anschließenden Abscheidungsprozess zu gewährleisten. Es findet ein Austausch der Ag Keime durch Metallkeime statt, die nun als Nukleationskeime für das Metallwachstum (**Abbildung 2.19 (A)**) dienen. Im ersten Schritt des Metallwachstums reichern sich weitere Metallzentren aus der Lösung an der Oberfläche des Templates an und es folgt ein Inselwachstum (**Abbildung 2.19 (B)**). Die weitere Anreicherung an Metallen an der Oberfläche hat zur Folge, dass die einzelnen Teile zu einem homogenen Metall Film zusammenwachsen (**Abbildung 2.19 (C)**).

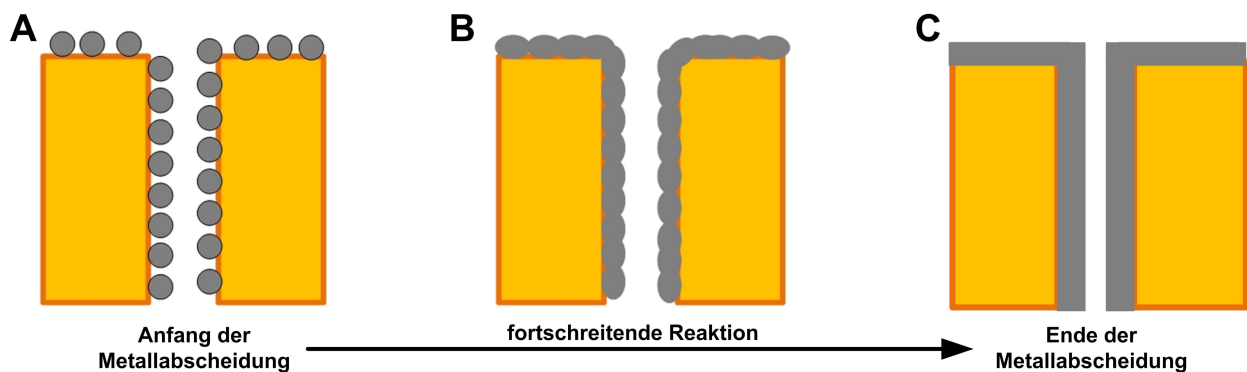


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der stromlosen Metallabscheidung; **(A)** Austausch der Ag Keime durch Metallkeime aus der Lösung; **(B)** und **(C)** durch weitere Anlagerung von Metallkeimen wachsen die einzelnen Metallkerne langsam zu einem homogenen Metall Film zusammen.

Die Aktivierung von Polymer Templaten für die Synthese von Nanostrukturen kann jedoch auch eine negative Bedeckung der Oberfläche zur Folge haben, aus der keine homogene Metallabscheidung erfolgt. Hierbei kann in dem Aktivierungsschritt durch eine unterschiedliche Partikelgrößenverteilung der Ag Keime eine inhomogene Bedeckung der Polymeroberfläche beobachtet werden (**Abbildung 2.20 (A)**). Die Adsorption von zu großen Silberpartikeln auf der Oberfläche kann im weiteren Reaktionsverlauf dazu führen, dass diese die ionensurgeätzten Poren verdecken und anschließend die Porenöffnungen durch einen Metall Film geschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit, die in Betracht gezogen werden muss, ist die zu geringe Dichte an Ag Keimen auf der Polymeroberfläche (**Abbildung 2.20 (B)**). Eine zu geringe Keimdichte auf der Polymeroberfläche führt zu einem Inselwachstum an Metall, da nur wenige Stellen für eine Reduktion des Metalls zur Verfügung stehen.

Die Herausforderung der Sensibilisierung und Aktivierung der Polymer Template besteht nicht nur darin die geeigneten Parameter für die Lösungen zu finden, sondern auch darin einen Prozessablauf zu finden, der zu einem homogenen Metallwachstum führt.

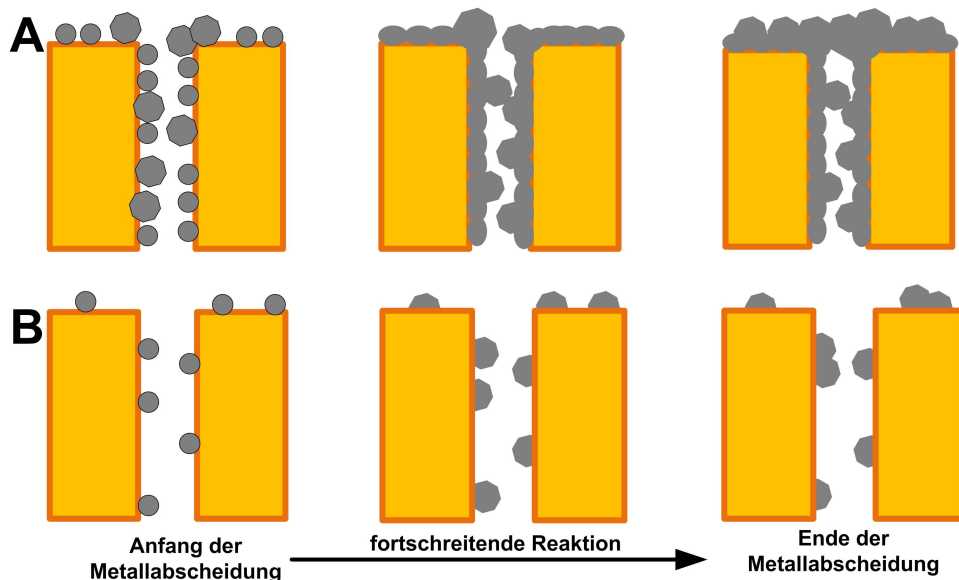


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der stromlosen Metallabscheidung nach einer nicht optimalen Aktivierung.; **(A)** zu große Nanoteilchen und Bedeckung führen zur Verstopfung der Poren; **(B)** zu geringe Dichte an Nanoteilchen führt zu einem nicht homogenen Metall Film.

Die Optimierung der Sensibilisierungs- und Aktivierungslösung basiert, wie bereits gesagt, auf den Forschungsergebnissen von Martin *et al.* [143, 35, 144] In der Literatur finden sich derzeit stromlose Synthesen verschiedener Metall Nano-röhren, die auf diesem Prinzip beruhen. [68, 145]

Die verwendeten Sensibilisierungs- und Aktivierungslösungen beinhalten nach diesem Vorbild umweltschädliche und gesundheitsschädliche Chemikalien, wie zum Beispiel Methanol, Trifluoroessigsäure und Ammoniak. Die grüne Modernisierung erfolgt durch das Ersetzen dieser Chemikalien.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Sensibilisierungs- und Aktivierungslösungsansätze ausprobiert, um den Gehalt an gesundheits- und umweltgefährdenden Chemikalien zu verringern oder gar zu eliminieren. Zunächst wurde eine Variante versucht, die nur die Metallquelle und ein grünes Lösungsmittel beinhaltet. Die Sensibilisierungslösung setzt sich dementsprechend aus SnCl_2 und EtOH zusammen, die Aktivierungslösung aus AgNO_3 und H_2O . Nach den ersten Aktivierungsschritten war eine schwache Braunfärbung des Templates zu erkennen. Eine zu schwache Färbung deutet meist auf eine nicht ausreichende Bedeckung an Ag Keimen hin, weshalb ein neuer Ansatz für die grüne Sensibilisierung und Aktivierung gewählt wurde.

Die zweite Variante beinhaltete zusätzlich noch Essigessenz und Wasser in der Sensibilisierungslösung. Zur Aktivierungslösung wurde zusätzlich noch Essigessenz gegeben, um den Ag Ionen einen Liganden zur Verfügung zu stellen. Das Ergebnis der Aktivierung zeigte ein dunkelbraun gefärbtes Polymer Templat, das mit dem der konventionellen

Aktivierungsreaktion vergleichbar war. Die Versuchsreihe wurde mit unbestrahlten Polycarbonat Folien durchgeführt. In **Tabelle 2.3** werden die Zusammensetzungen der konventionellen und grünen Sensibilisierungs- und Aktivierungslösungen gegenübergestellt.

Tabelle 2.3: Gegenüberstellung der grünen Sensibilisierungs- und Aktivierungslösung mit der konventionellen Sensibilisierungs- und Aktivierungslösung.

	konventionell	grüne Variante II
Sensibilisierungslösung	SnCl ₂	SnCl ₂
	MeOH	EtOH
	F ₃ CCOOH	H ₃ CCOOH
	H ₂ O	H ₂ O
Aktivierungslösung	AgNO ₃	AgNO ₃
	NH ₃	H ₃ CCOOH
	H ₂ O	H ₂ O

Der Umfang der Adsorption von Ag Keimen auf der Polymeroberfläche kann mit Hilfe einer UV-Vis Messung untersucht werden. Ag Nanopartikel absorbieren sichtbares und ultraviolettes Licht bei einer Wellenlänge von 400 nm [146, 147], sodass durch die Bestrahlung der aktivierten Folien eine Aussage über die Konzentration der Ag Keimen auf der Polymeroberfläche erfolgen kann. Die jeweilige Polymer Folie wurde hierfür in eine mit Ethanol gefüllte Glasküvette gegeben und im Spektralbereich von 350 nm bis 550 nm gegen reines Ethanol gemessen. Als Referenz wurde eine unaktivierte Polycarbonat Folie gemessen. In **Abbildung 2.21** sind die UV-Vis Spektren der untersuchten Proben dargestellt.

Anhand der UV-Vis Spektren ist erkennbar, dass die konventionelle Methode der Aktivierung eine hohe Keimdichte an Silberpartikeln auf der Oberfläche liefert. Nach einem dreifachen Aktivierungsprozess ergibt sich eine Absorbanz von 0,82 und nach einem fünffachen 1,05. Der Vergleich mit der grünen Methode zeigt, dass ein Wert von 0,88 erst nach einem fünffachen Aktivierungsprozess erreicht wird.

Die vorherigen Synthesen (**Abschnitt 2.5.1.1**) haben gezeigt, dass ein dreifacher konventioneller Aktivierungsprozess ausreicht, um gezielt Au Nanoröhren herzustellen. Aus den Ergebnissen der UV-Vis Messungen ergibt sich, dass der grüne fünffache Aktivierungsprozess mit dem des dreifach konventionellen Aktivierungsprozesses gleichgesetzt werden kann. Die erzeugte Keimdichte an Silberpartikeln auf der Oberfläche des Polymers ist ausreichend, sodass eine fünffache grüne Aktivierung für die weiterführenden grünen Synthesen der Metall Nanoröhren angewendet wird.

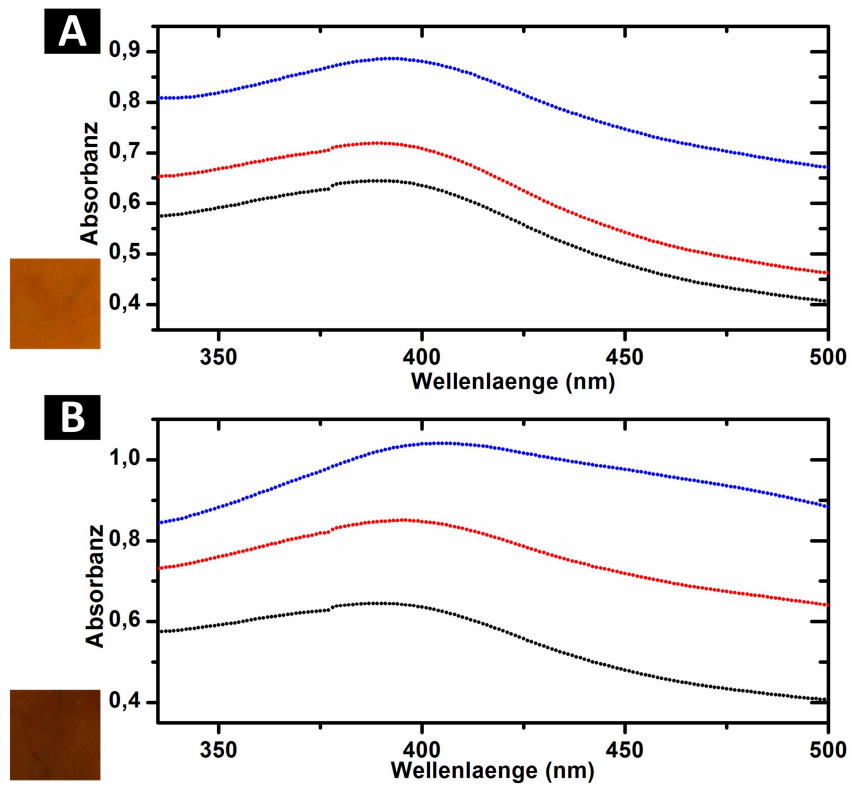


Abbildung 2.21: UV-Vis Spektren der untersuchten Templatproben zur quantitativen Bestimmung der Keimdichte an Ag Keimen auf der Oberfläche; *schwarz* nicht aktivierte Polycarbonat Folie als Referenz; **(A):** *rot* grüne 3-fache Aktivierung; *blau* grüne 5-fache Aktivierung; **(B):** *rot* konventionelle 3-fache Aktivierung; *blau* konventionelle 5-fache Aktivierung; **linke Abbildungen:** fünffach aktivierte Polycarbonat Folien.

2.5.1.3 Grüne Gold Nanoröhren

Aufbauend auf den Ergebnissen aus **Abschnitt 2.5.1.1** und **Abschnitt 2.5.1.2** können die beiden Prozesse kombiniert werden und ein ausschließlich grüner Reaktionsverlauf zur Synthese von Au Nanoröhren erfolgen.

In **Abbildung 2.22 (A), (B), (C)** sind die REM Aufnahmen der synthetisierten Au Nanoröhren dargestellt. Die erhaltenen Au Nanoröhren besitzen eine geschlossene Wandstruktur mit einigen Fehlstellen. Die vorherige Beobachtung (vgl. **Abschnitt 2.5.1.1**) einer porösen Morphologie der Au Nanoröhren nach dreitägiger Reaktionszeit wird durch diese Ergebnisse bestätigt. Mit fortschreitender Reaktionszeit werden die Lücken der Struktur durch das Zusammenwachsen von weiteren Au Keimen geschlossen und es resultiert eine geschlossene Wandstruktur. Der Porendurchmesser beträgt 300 nm und die Wandstärke der Au Nanoröhren 60 nm. Auffällig ist die Länge der Au Nanoröhren von 10 μm , da diese nicht der vollständigen Länge der Polymermatrix entspricht.

Die milden Bedingungen, die ebenfalls für den Sensibilisierungs- und Aktivierungsprozess gelten, führen zwar zu einer ausreichenden Keimdichte an Ag Nanopartikeln auf der Oberfläche des Polymers, allerdings durchdringen diese nicht vollständig die Poren. Demzufolge herrscht im Inneren der Poren ab einer gewissen Länge eine geringe Dichte an Ag Keimen. Die geringe Konzentration an Ag Keimen hat zur Folge, dass es an diesen Stellen zu einem inhomogenen Wachstum des Au Films kommt. Das Entfernen des Polymer Templates bewirkt durch die resultierenden Scherkräfte im Lösungsmittel das Brechen der Au Nanoröhren an den inhomogenen Stellen.

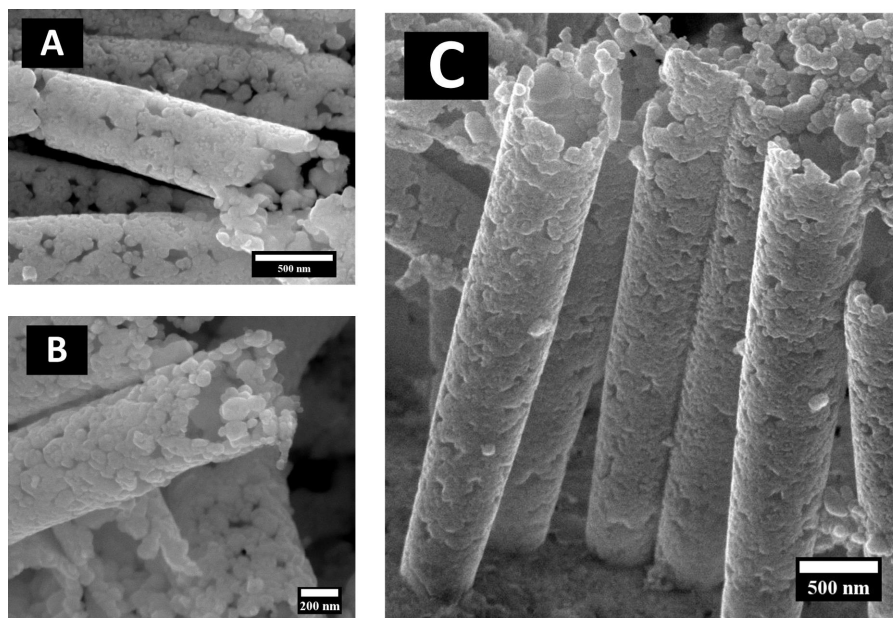


Abbildung 2.22: Charakterisierung von grünen Au NTs; **(A), (B)** und **(C)** REM Aufnahmen von porösen Au NTs nach einer 4-tägigen Reaktionszeit.

Die Verwendung von EDTA als Komplexbildner ist mit der Schwierigkeit der Übertragbarkeit auf andere Metalle als Au verbunden. Im Hinblick auf weiterführende Arbeiten bezüglich einer simultanen Abscheidung zweier Metalle zur Herstellung von Au Me Legierungen (Me = Pd, Pt, Cu) wird das EDTA durch drei unterschiedliche Aminosäuren ersetzt. In der Klasse der Aminosäuren richtet sich der Blick auf diejenigen, die keine Thiolgruppen und lange Alkylreste aufweisen. Die Thiolgruppen werden gemieden, da bekanntlich eine irreversible Funktionalisierung der Metall mit dieser Stoffklasse erfolgt. [148, 149] Ein zu langer Alkylrest würde eine zu große sterische Hinderung für die Komplexierung des Metall Ions darstellen. Die gewählten Aminosäuren für die grünen Synthesen sind L-Glutamin, L-Lysin und L-Histidin. Der Vorteil dieser Aminosäuren bietet die doppelte Funktionalität, die zur Stabilisation des Metallkomplexes beitragen kann.

In **Abbildung 2.23 (A)** und **Abbildung 2.23 (C)** sind die REM Aufnahmen von Au Nanoröhren zu sehen, die bei der Synthese mit L-Glutamin entstanden sind. Die Länge der Au Nanoröhren beträgt nach 3 Tagen Abscheidungszeit 20 μm , und in der Nahaufnahme ist die Porosität erkennbar. Die Wandstärke der Au Nanoröhren beträgt 6 nm. Ein vergleichbares Ergebnis, unter den gleichen Reaktionsbedingungen, konnte mit den Liganden L-Lysin (**Abbildung 2.23 (B)** und **Abbildung 2.23 (E)**) und L-Histidin **Abbildung 2.23 (D)** erzielt werden. Die Morphologien der Au Nanoröhren unterscheiden sich, im Vergleich zu den Synthesen mit EDTA (**Abbildung 2.22**) und L-Glutamin (**Abbildung 2.23 (A)** und **Abbildung 2.23 (C)**), insofern als diese nach 3 Tagen schon eine weitestgehend homogene Wandstruktur aufweisen. Die Wandstärke beider Au Nanoröhren beträgt 50 nm und die Länge der Nanoröhren 20 μm . In allen drei Versuchen wird ein Polycarbonat Templat verwendet, das einen Porendurchmesser von 400 nm besitzt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen verdeutlichen, dass es möglich ist, eine Au Abscheidungslösung zu designen, die den Ansprüchen der Grünen Chemie gerecht wird. Es konnten mehrere Punkte der *12 Prinzipien (Abschnitt 2.1.2)* in die Synthese eingebunden werden. Die geringe Konzentrationen an Edukten, sowie die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel reduziert die Abfallproduktion. Hieran knüpft die Bedingung der Verwendung sicherer Lösungsmittel, die durch Ethanol und Wasser erfüllt wird. Ein weiteres Kriterium wird durch erneuerbare und kostengünstige Chemikalien als Komplexbildner und Reduktionsmittel erfüllt. Ebenfalls kann durch die milden Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur der Punkt der Energieeffizienz erfüllt werden. Zum Beginn der Reaktion bilden sich Au Kerne an den Ag Keimen aus, die durch die autokatalytische Abscheidung zusammenwachsen.

Aus dieser Gegebenheit wird kein zusätzlicher Katalysator für den Verlauf der Reaktion benötigt, der anschließend abgetrennt werden muss. Die Forderung nach der Reduzierung von Derivaten in der Reaktion wird gleichermaßen erfüllt. In der Reaktionslösung befinden sich nur die Metallquelle, ein Komplexbildner und das Reduktionsmittel. Der Zusatz an Essig zur Einstellung des pH-Wertes kann vernachlässigt werden, da dieser mit 10 μL nicht ins Gewicht fällt.

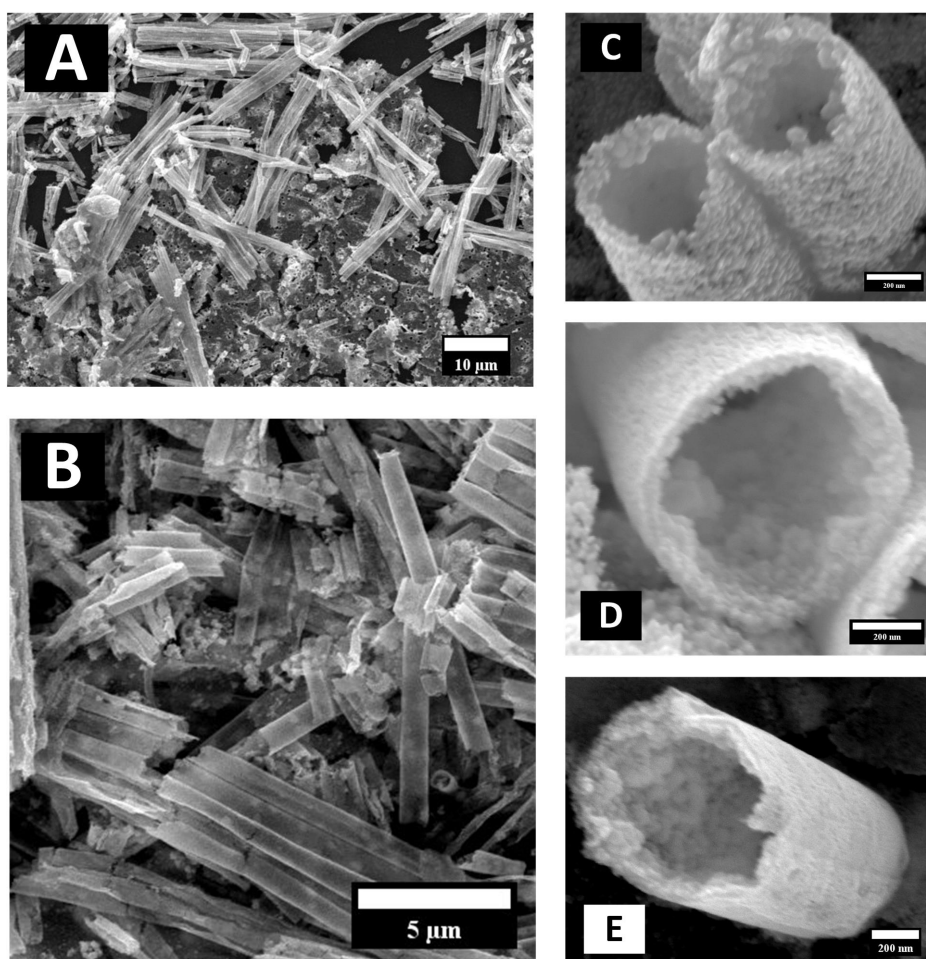


Abbildung 2.23: Charakterisierung von grünen Au NTs mit unterschiedlichen Aminosäuren als Komplexbildner; (A) und (C) REM Aufnahmen von porösen Au NTs mit L-Glutamin als Komplexbildner; (B) und (D) REM Aufnahmen von Au NTs mit L-Lysin als Komplexbildner; (E) REM Aufnahmen von einer Au NT mit L-Histidin als Komplexbildner.

Die exzellente Qualität der Morphologie der Au Nanoröhren und die komplette Umsetzung der Edukte durch schwache und grüne Reduktionsmittel bieten die Grundlage für weiterführende Forschungen zur Synthese anderer Metall Nanoröhren. Die optimierte Reaktionslösung ist nicht auf einen Komplexbildner angewiesen und bietet für Legierungsabscheidungen dementsprechend Alternativen zu EDTA an. Anhand der Ergebnisse mit Aminosäuren als Liganden konnte gezeigt werden, dass diese eine potentielle Alternative für die Komplexierung anderer Metalle darstellt.

2.5.2 Grüne Synthese von Palladium Nanoröhren

Palladium Nanostrukturen bieten ein attraktives Feld für die Anwendung als Katalysatoren und Sensoren. Als Katalysatoren werden diese gerne in chemischen Reaktionen, wie Suzuki Kupplung oder Heck Reaktionen verwendet. [150, 151]

Bisherige Arbeiten bezüglich Pd Nanoröhren beinhalten toxische und umweltschädliche Chemikalien. Steinhart *et al.* stellten Pd Nanoröhren über eine nasschemische Methode her, wobei AAO als Templat und ein Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Ethanol verwendet wurden. [152] Als Metallquelle wurde Palladium(II)-acetat verwendet, dass durch die Zugabe von Poly(D,L-lactid) stabilisiert wurde. Die Reduktion von Pd(II) zu elementaren Pd fand durch eine Temperaturbehandlung bei 200 °C statt. Ein weiteres Beispiel für die Synthese von porösen Pd Nanoröhren zeigten Feng *et al.* über einen Zwischenschritt. Zunächst wurden PdO Nanoröhren durch die Verwendung von PdCl₂ und Dimethylglyoxime bei 450 °C hergestellt. Die PdO Nanoröhren wurden anschließend durch die Zugabe von NaBH₄ zu elementarem Pd reduziert. [153]

Der Austausch der toxischen und umweltschädlichen Chemikalien und die Herabsetzung der Reaktionstemperatur würde eine Umsetzung der 12 Prinzipien der Grünen Chemie bedeuten.

Die Arbeit von Sun *et al.* zeigt, dass Palladiumkomplexe durch schwache Reduktionsmittel zu Pd Nanopartikel reduziert werden können. [154] Hierfür wurde als Precursor K₂PdCl₄ verwendet, das an die Oberfläche des reduzierten Graphenoxid diffundiert und von diesem zu Pd reduziert wird. Arbeiten von Sathishkumar [155] und Jia [156] zeigen Pd Nanopartikel, die mit Hilfe von Zimt und Gardenien Extrakten hergestellt wurden.

Dementsprechend bietet die Kombination aus *Grüner Chemie* und stromloser Metallabscheidung eine vielversprechende Möglichkeit gezielt Pd Nanoröhren herzustellen.

In der Synthese von Palladium Nanoröhren wurde als Metallquelle Palladium(II)-chlorid (PdCl₂), das als Feststoff vorliegt, eingesetzt. Im wasserfreien Zustand bildet das PdCl₂ in der α -Form flache Ketten mit quadratischer Anordnung der Cl Atome um die Pd Atome. Aufgrund der quadratischen Anordnung ist das Metallsalz schwer in Wasser löslich. [120] Das Gitter von Palladium(II)-chlorid kann durch Wärmezufuhr aufgebrochen werden. Hierfür wird ein neuer Ligand zur Verfügung gestellt, sodass das Palladium von diesem komplexiert werden kann und in Lösung geht. Die Komplexierung des Palladiums ist durch einen Farbwechsel der wässrigen Lösung von farblos zu gelb erkennbar. Obwohl in den 12 Prinzipien der Grünen Chemie die Energieeffizienz eine große Rolle spielt, kann bei diesem Vorgang nicht auf die Wärmezufuhr verzichtet werden. Um den Ansprüchen gerecht zu werden, wird unter milden Bedingung gearbeitet. Das bedeutet, dass eine Temperatur von 40 °C nicht überschritten und eine möglichst kurze Erwärmungszeit gewählt wird. Ein weiterer Grund für das Vermeiden von höheren Temperaturen ist die Gefahr der Zersetzung der eingesetzten Aminosäuren. [157]

Im Vergleich zu den Au Nanoröhren (**Abschnitt 2.5.1.3**) kann in dieser Synthese weder L-Lysin noch L-Histidin als Komplexbildner eingesetzt werden. Nach einstündigem Erhitzen der Lösung konnte kein Farbumschlag beobachtet werden und der Feststoff hatte sich nicht gelöst. Allerdings konnte das Metallsalz bei der Verwendung von EDTA und L-Glutamin als Ligand gelöst werden. Die Reduktion des Palladiumkomplexes zu elementarem Palladium unter der Verwendung von L-Glutamin als Ligand war durch die Färbung des Templates nach bereits einer Stunde zu erkennen. Im

Falle von EDTA als Komplexbildner kam es nach Zugabe von L-Ascorbinsäure zu keiner Abscheidung. Nach 7 Tagen Reaktionszeit hatte sich kein Pd Film auf dem Templat oder Pd Nanopartikel in der Lösung gebildet.

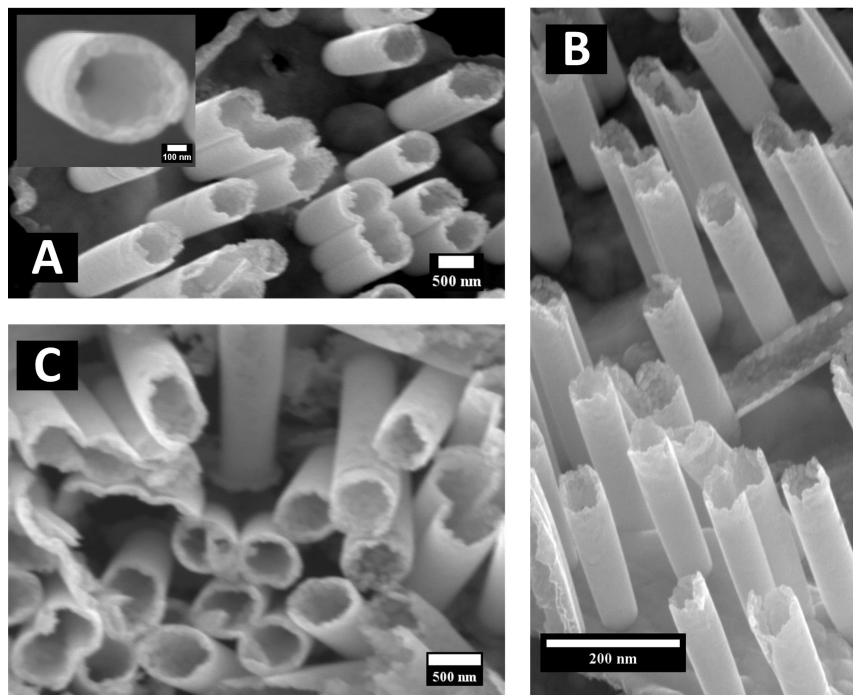


Abbildung 2.24: REM Aufnahmen von homogenen Pd NTs mit L-Glutamin als Komplexbildner; **(A)** Pd NTs mit Ausschnitt einer Pd NT zur Bestimmung der Wandstärke; **(B)** und **(C)** REM Aufnahmen zeigen die minimale und maximale Länge der Pd NTs, die mit der grünen Synthese realisiert werden kann.

In **Abbildung 2.24** sind die Ergebnisse der grünen Palladium Abscheidung dargestellt. Die Charakterisierung mittels REM zeigt, dass Pd Nanoröhren mit einer geschlossenen Wandstruktur entstanden sind. Die genauere Betrachtung einer Pd Nanoröhre zeigt, dass der Porendurchmesser 300 nm und die Porenwandstärke 80 nm beträgt (**Abbildung 2.24 (A)**). Auffällig ist die Länge der Pd Nanoröhren; die maximale Länge, die erreicht werden konnte, war 10 μm (**Abbildung 2.24 (B)** und **Abbildung 2.24 (C)**). Die Analyse spiegelt die zuvor beobachteten und diskutierten Ergebnisse der Au Nanoröhren aus **Abschnitt 2.5.1.3** wieder: Die grüne Aktivierung führt zu geringen Dichte an Ag Keimen in der Mitte des Templates und damit eine inhomogene Wandstruktur der Pd Nanoröhren. An diesen fragilen Stellen brechen die Pd Nanoröhren bei der Auflösung des Templates, sodass kurze Pd Nanoröhren erhalten werden.

Die EDX Analyse der Pd Nanoröhren in **Abbildung 2.25 (A)** zeigt die charakteristischen Signale für Palladium. Die Signale bei 2,85 keV und 3,02 keV können der L_{α} -Linie und der L_{β} -Linie von Palladium zugeordnet werden. [142] Die K_{α} -Linie des Siliciums liegt bei 1,73 keV und resultiert aus der Verwendung eines Silicium Wafers als Probensträger.

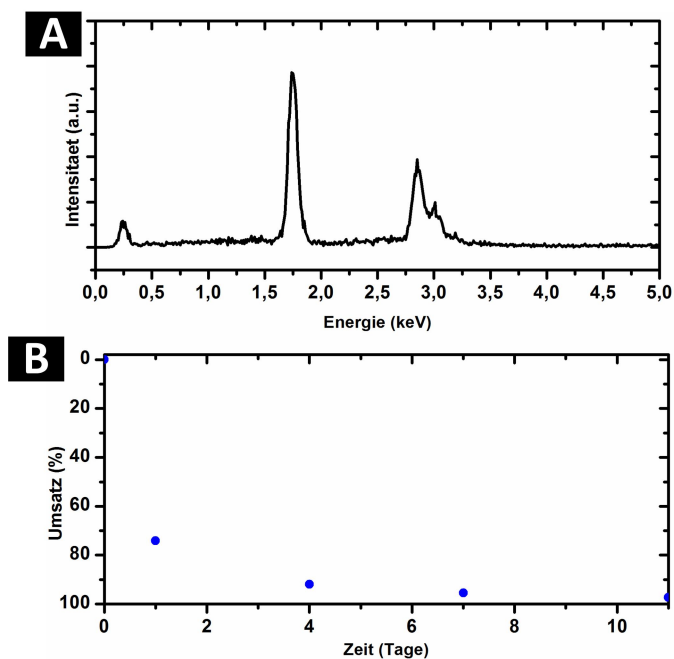


Abbildung 2.25: EDX Spektrum der Pd NTs und Auswertung der ICP-OES Messung; (A) EDX Spektrum der Pd NTs zeigt die signifikanten L-Linien für Pd; (B) Darstellung des aus der Konzentrationsabnahme abgeleitete Umsatz an Pd in der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Analog zur Au Synthese (vgl. **Abschnitt 2.5.1.1**) wird mit Hilfe einer ICP-OES Messung die Umsetzung des Palladiumsalzes in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit untersucht. Während der Abscheidung wurde keine homogene Nukleation von Pd Nanopartikeln in der Reaktionslösung beobachtet, sodass eine vollständige Umsetzung der Pd Ionen zum Pd Film angenommen werden kann. Die Reaktionszeiten für die Untersuchungen wurden auf einen Tag, 3 Tage, 7 Tage und 11 Tage festgelegt.

In **Abbildung 2.25 (B)** ist der Umsatz an Palladiumsalz gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Ein deutlicher Abfall der Palladium Konzentration von 74,1% deutet auf eine sehr gute Umsetzung der Pd Ionen zu elementaren Pd hin. Nach 7 Tagen Reaktionszeit sind nur noch 4,6% an Pd Ionen in der Reaktionslösung vorhanden. Dieses Ergebnis bedeutet eine nahezu vollständigen Umsetzung der Pd Ionen von 95,4%. Der Vergleich der REM Aufnahmen der Pd Nanoröhren (**Abbildung 2.24**) mit den Ergebnissen der ICP-OES Messung (**Abbildung 2.26**) zeigt, dass die schnelle Umsetzung des Palladiumsalzes keine negativen Auswirkungen auf die Morphologie der Nanoröhren hat. Dementsprechend ist keine Verstopfung der Pd Nanoporen zu erkennen und eine homogene Abscheidung resultiert aus der Konzentrationswahl der Reaktanden.

Die Betrachtung der Pd Film Entwicklung nach den unterschiedlichen Tagen gibt die Ergebnisse der ICP-OES Messung wieder. Nach einem Tag Abscheidung ist ein dünner Pd Film aus kleinen Pd Nanopartikeln erkennbar (**Abbildung 2.26 (A)**). Mit fortschreitender Reaktionszeit wachsen die Pd Nanopartikel zu einem homogenen Film zusammen (**Abbildung 2.26 (B)** und **Abbildung 2.26 (C)**), der nach 11 Tagen eine geschlossene und dicke Schicht ergibt (**Abbildung 2.26**).

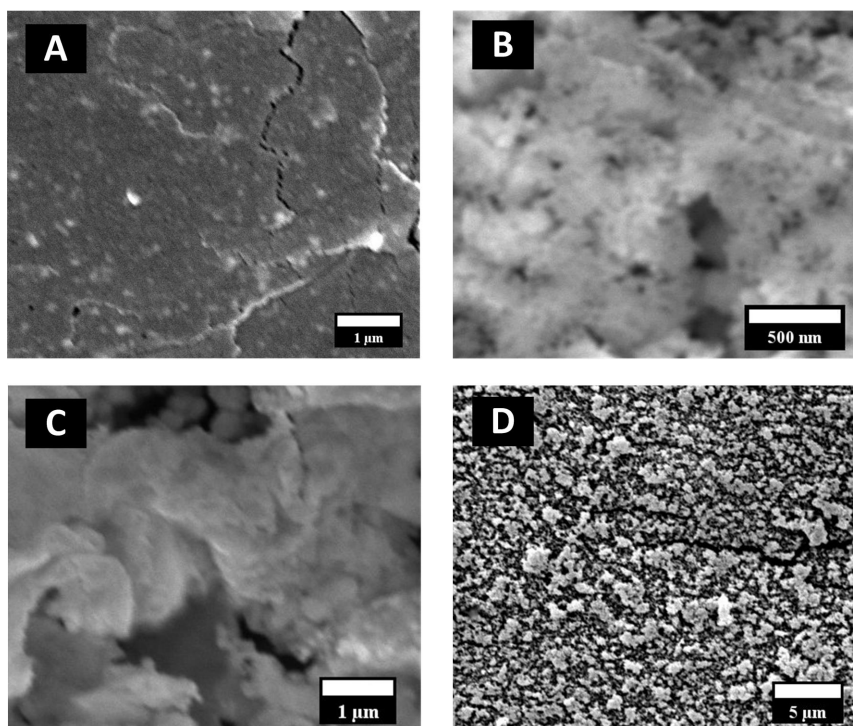


Abbildung 2.26: REM Aufnahmen der Pd Filme der ICP-OES Proben; **(A)** dünner und homogener Pd Film nach einem Tag Reaktionszeit; **(B)** Anstieg der Schichtdicke des Pd Film nach 3 Tagen Reaktionszeit; **(C)** dicker Pd Film nach 7 Tagen Reaktionszeit; **(D)** dicker Pd Film nach 11 Tagen Reaktionszeit mit zusätzlicher Anreicherung an Pd Nanopartikeln auf der Oberfläche.

Um eine Aussage über die vollständige Umsetzung der verwendeten Metallquelle machen zu können, werden die Pd Nanoröhren mittels XPS Analyse charakterisiert. Diese Charakterisierung dient zur Überprüfung, ob der Ligandenaustausch zwischen Chlorid und L-Glutamin vollständig abgelaufen ist und ob am Ende der Reaktion nur elementares Palladium oder in Form von Palladiumchlorid vorliegt.

Aus dem Übersichtsspektrum ist erkennbar, dass die Signale bei 284,5 eV und 531,0 eV den Bindungsenergien von C (1s) und O (1s) zugeordnet werden können (**Abbildung 2.27 (A)**). Diese Signale stammen von der verwendeten Polycarbonat Folie. Des Weiteren sind bei 341,74 eV und 335,6 eV die Bindungsenergien des $3d_{3/2}$ und des $3d_{5/2}$ von elementarem Palladium erkennbar (**Abbildung 2.27 (B)**). [158, 159] Im 3d Spektrum der Probe sind bei 337 eV und 343 eV keine zwei Signale vorhanden. Diese beiden Signale würden auf vorhandenes $PdCl_2$ hindeuten, dessen Bindungsenergien des $3d_{3/2}$ und des $3d_{5/2}$ bei diesen Werten liegen. [160, 159] Ein weiteres Indiz, weshalb es sich um elementares Pd und nicht um $PdCl_2$ handelt, sind die fehlenden Signale für die Bindungsenergien des 2p (199,30 eV), 2s (271 eV), $2p_{3/2}$ (198 eV), 3s (17 eV) und 3p (6 eV) (**Abbildung 2.27 (C)**) von Chlorid. [159] Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass der Ligandenaustausch vollständig abläuft und die Umsetzung des Palladiumkomplexes zu elementarem Palladium erfolgt.

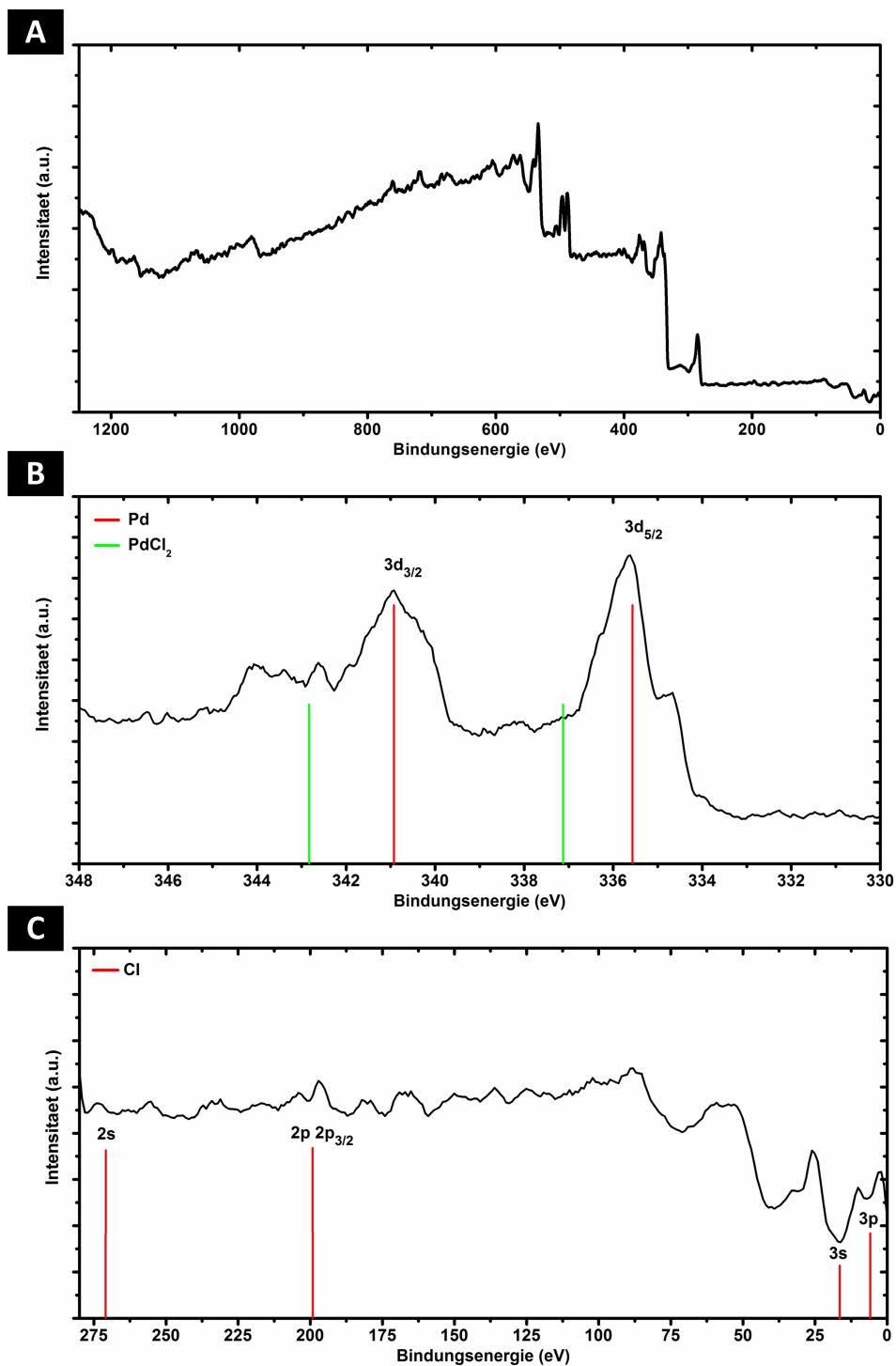


Abbildung 2.27: XPS Spektren zur Überprüfung auf vorhandenes Palladiumchlorid; **(A)** Übersichtsspektrum; **(B)** XPS Pd 3d Spektrum zeigt elementares Palladium; **(C)** Ausschnitt des Übersichtsspektrums im Bereich von 0 eV bis 275 eV zur Analyse auf vorhandenes Chlorid in der Probe.

Die weitere Analyse der Pd Nanostrukturen erfolgt durch eine XRD Messung. In **Abbildung 2.28** ist das Röntgendiffraktogramm der Pd Probe abgebildet, in dem die charakteristischen Reflexe von 2θ Werten bei 40° , 46° , 68° , 81° und 86° den Gitterebenen (111), (200), (220), (311) und (222) Ebenen zugeordnet werden können (PDF-2 card 5-681). Diese indizieren eine kubisch flächenzentrierte Struktur für die Pd Nanoröhren. [161, 162] Die im Röntgendiffraktogramm gekennzeichneten Reflexe bei 2θ Werten von 13° , 19° und 33° können dem nicht umgesetzten Komplex von Pd(Glutamin) (PDF-2 card 72-710 und PDF-2 card 5-274) zugeordnet werden.

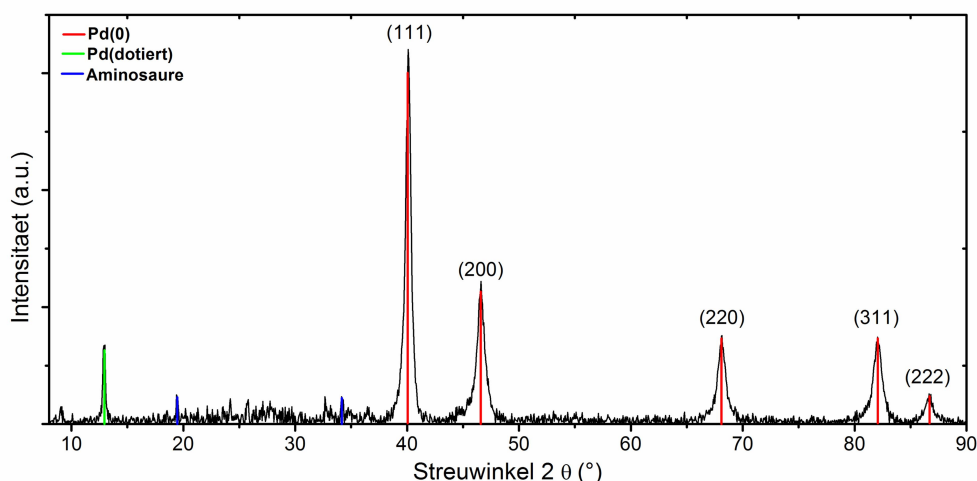


Abbildung 2.28: Röntgendiffraktogramm der grünen Pd NTs; die charakteristischen Reflexe für elementares Pd, sowie für den Pd(Glutamin) Komplex sind zu erkennen.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass durch die gezielte Einstellung der Reaktionsparameter eine grüne Synthese von Palladium Nanoröhren möglich ist. Mittels XRD konnte gezeigt werden, dass elementare Pd Nanoröhren entstanden sind. Die zusätzlichen Reflexe im Röntgendiffraktogramm bestätigen die Bildung des Palladiumkomplexes. Anhand der XPS und ICP-OES Messungen wird deutlich, dass harmlose und schwache Chemikalien ausreichen, um einen stabilen Palladiumkomplex zu bilden. Ebenfalls wird durch die Wahl eines schwachen Reduktionsmittels der Palladiumkomplex vollständig zu elementarem Palladium reduziert. Dementsprechend bietet die Methode der grünen stromlosen Metallabscheidung die Möglichkeit auf umweltfreundlichen Weg gezielt Pd Nanoröhren zu synthetisieren.

2.5.3 Grüne Synthese von Platin Nanoröhren

In industriellen Anwendungen, wie Brennstoffzellen [163, 164], Glucose Sensoren [165, 166] und Kohlenstoffmonoxid Gas Sensoren, haben sich Platin Nanostrukturen etabliert. Zusätzlich besitzen diese Nanostrukturen eine hohe katalytische Aktivität und werden als Katalysatoren in chemischen Reaktionen, wie der Sauerstoffreduktion [167] oder Alkoholorxidation [168, 169], eingesetzt.

Die Synthese kann über das Hydrothermal- und Solvothermalverfahren [170, 171], die Sol-Gel Methode oder elektrochemische sowie stromlose Abscheidung [172, 173] erfolgen.

Die Verwendung von Ethylenglykol in Kombination mit einem Platin Präkursor führt zu Platin Nanopartikeln. [174] Der Nachteil dieser Methode beinhaltet das mehrstündige Erhitzen bei 130° C. Die Methode der elektrochemischen Abscheidung von Platin Nanostrukturen bedient sich meistens nicht umweltfreundlicher Chemikalien und benötigt zusätzlichen Strom für die Abscheidung des Metalls. Die Arbeit von Mu *et al.* zeigte, dass über die Methode der Elektrodeposition Platin Nanoröhren hergestellt werden können. [172] Als Templat diente in diesem Verfahren anodisiertes Aluminiumoxid. Der Prozess beinhaltet mehrere Schritte, wobei Nickelsulfat und Borsäure eingesetzt wurden.

Eine stromlose Metallabscheidung von Platin in ionenbestrahlten Polycarbonat Folien entwickelten Muench *et al.* [173] In der Synthese wurde Ethylendiamin als Ligand und Hydrazin als Reduktionsmittel verwendet, die beide als giftige Chemikalien eingestuft werden. Eine weitere Möglichkeit Platin Nanoröhren herzustellen, zeigten Zuo *et al.* [169] In der Synthese kamen Tellur Nanostäbe und Cetyltrimethylammoniumbromid zum Einsatz, die nach deren Beschichtung mit Platin entfernt wurden.

Kumar *et al.* zeigten in ihrer Arbeit, dass die Verwendung von giftigen Chemikalien nicht notwendig ist, um Platin Nanopartikel herzustellen. Zwar wurde als Reduktionsmittel *T. chebula* Saft verwendet, jedoch erfolgt die Synthese bei 100° C. [175] Nadagouda *et al.* synthetisierten Platin Nanostäbe und Nanodrähte mit Hilfe von Vitamin B₂ als Reduktionsmittel. [176]

Die in dieser Arbeit entwickelte grüne Synthese der Platin Nanoröhren beinhaltet Hexachloroplatin (IV)-säure als Metallquelle, die bei Raumtemperatur als gelber Feststoff vorliegt. [120] In dieser Verbindung wird das Platin von sechs Chlor Atomen umgeben und bildet mit diesen einen oktaedrischen stabilen Komplex. Dieser Komplex kann durch Wärmezufuhr aufgebrochen werden, sodass durch den Ligandenaustausch ein weniger stabiler Komplex gebildet wird. Ein Indiz für den erfolgten Ligandenaustausch ist das Entfärben der anfangs gelben Reaktionslösung.

Analog zu den vorherigen Versuchen wurden unterschiedliche Aminosäuren und EDTA als mögliche Liganden getestet. Im Falle von L-Lysin und L-Histidin war nach einer Stunde Erhitzen keine Farbänderung erkennbar. Die Verwendung von L-Glutamin führte nach einstündigem Erhitzen zum Entfärben der Reaktionslösung. Im Vergleich zu L-Glutamin erfolgte die Komplexierung des Platin(IV)-Ions mit EDTA innerhalb von 20 Minuten. Anhand der Ergebnisse konnte die Synthese von Platin Nanoröhren mit zwei Komplexbildner erfolgen. Basierend auf den 12 Prinzipien der Grünen Chemie wurde eine Abscheidungslösung entwickelt, die EDTA als Komplexbildner beinhaltet. Die Vorteile gegenüber dem L-Glutamin sind zum einen, dass der Ligandenaustausch schneller stattfindet und so die Energiekosten gering gehalten werden können.

Zum anderen ist EDTA wärmebeständiger und die Gefahr einer Zersetzung ist nicht gegeben.

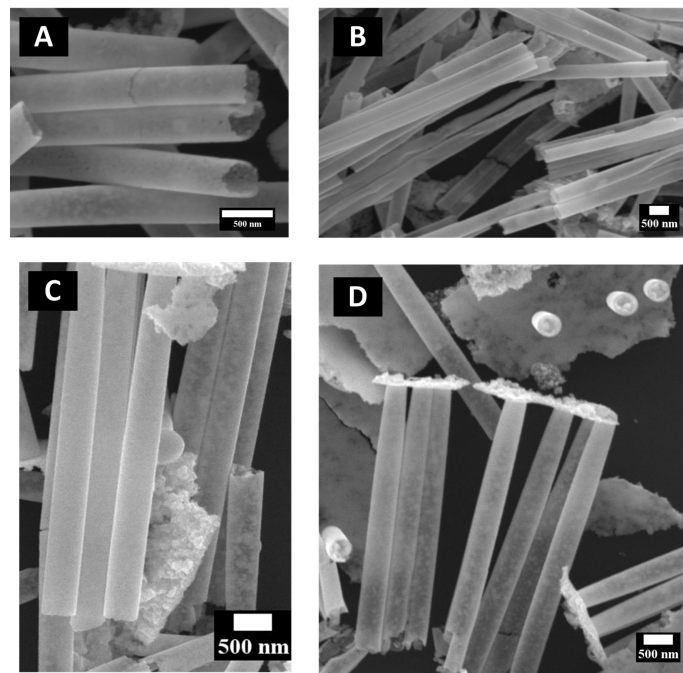


Abbildung 2.29: REM Aufnahmen von Pt NTs; (A) und (B) Pt NTs nach 4-tägiger Abscheidung mit poröser Morphologie; (C) und (D) Pt NTs nach 7-tägiger Abscheidung zeigen das Zuwachsen der Porenöffnungen mit fortschreitender Reaktionszeit.

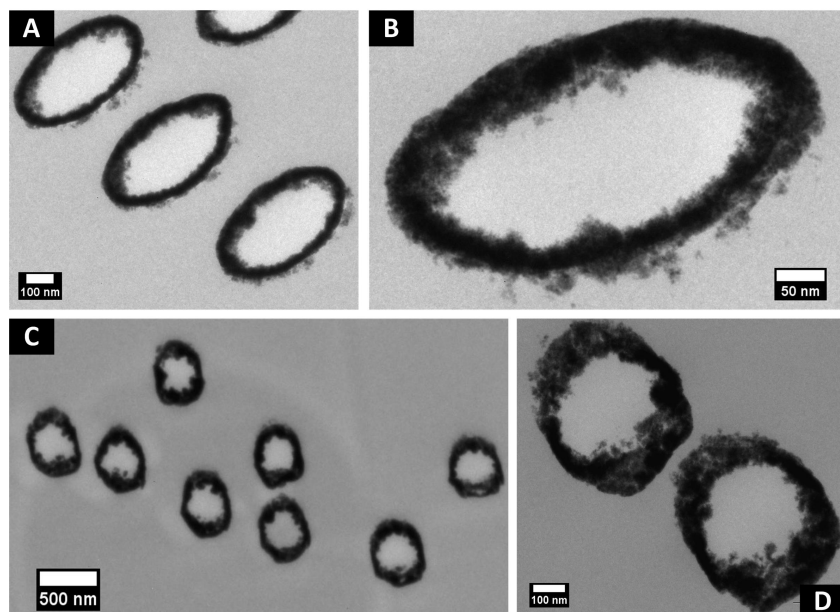


Abbildung 2.30: TEM Aufnahmen von Pt NTs; (A) und (B) Pt NTs nach 4-tägiger Abscheidung; (C) und (D) Pt NTs nach 7-tägiger Abscheidung.

In **Abbildung 2.29** sind die REM Aufnahmen von Platin Nanoröhren dargestellt. **Abbildung 2.29 (A)** und **(B)** zeigen Pt Nanoröhren mit einem Porendurchmesser von 250 nm nach einer viertägigen Reaktionszeit. Anhand der Aufnahmen kann eine Wandstärke von 35 nm bestimmt werden. Auffällig ist die Morphologie der Pt NTs, die nicht durchgängig homogen ist. Im Gegensatz dazu zeigen die REM Aufnahmen in **Abbildung 2.29 (C)** und **(D)**, dass mit fortschreitender Reaktionszeit die Wandstärke der Pt Nanoröhren zu- und die Porosität abnimmt.

Die TEM Aufnahmen bestätigen die Beobachtung bezüglich der Wandstärke der Pt Nanoröhren. Die Analyse ergibt für die porösen Pt Nanoröhren (**Abbildung 2.30 (A)** und **(B)**) eine Wandstärke von 36 nm. Die Pt Nanoröhren setzen sich aus Pt Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von 2,5 nm zusammen. Mit fortschreitendem Wachstum lagern sich mehr Pt Nanopartikel an der Poreinnenwand an, sodass die Wandstärke auf 90 nm ansteigt (**Abbildung 2.30 (C)** und **(D)**).

Die EDX Analyse der Pt Nanoröhren (**Abbildung 2.31 (A)**) zeigt die charakteristischen Signale für Platin. Die Signale bei 9,4 keV und 11,2 keV können der L_{α} -Linie und der L_{β} -Linie von Platin zugeordnet werden. [142] Die M_{α} -Linie des Platins liegt bei 2,1 keV und die M_{γ} -Linie (3,02 keV) des Platins überlappt mit der K_{α} -Linie des Siliciums (Silicium Wafer).

Die Analyse der Pt Nanoröhren mittels XRD ergibt eine kubisch flächenzentrierte Struktur (**Abbildung 2.31 (B)**). Die charakteristischen Reflexe bei den 2θ Werten von 40° , 46° , 67° , 81° und 85° entsprechen den (111), (200), (220), (311) und (222) Ebenen von elementarem Platin (PDF-2 card 70-2057).

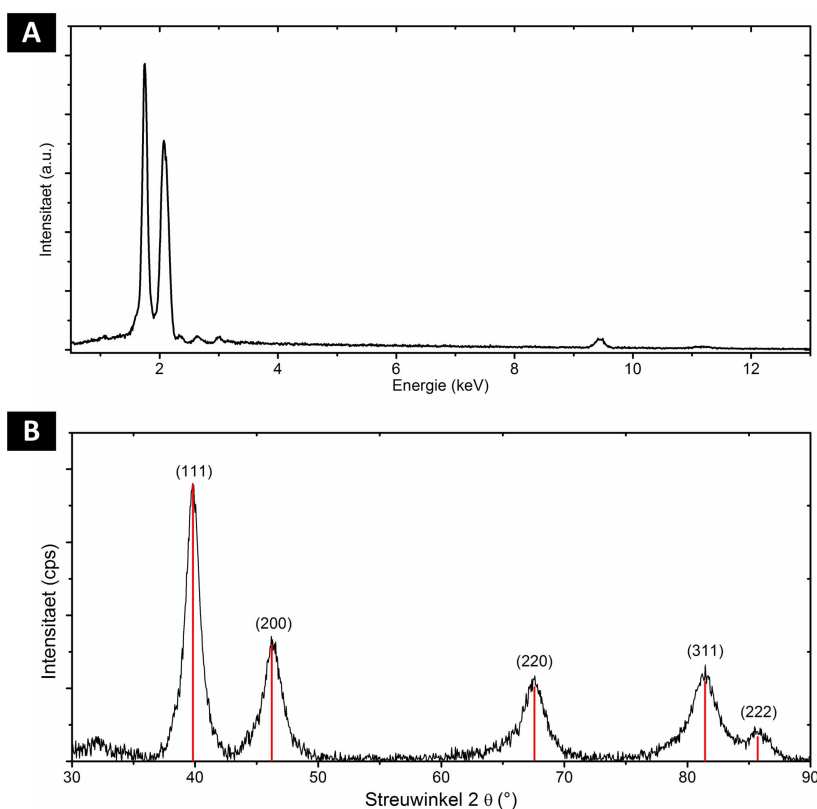


Abbildung 2.31: Röntgendiffraktogramm und EDX Spektrum der grünen Pt NTs; **(A)** EDX Spektrum zeigt die charakteristischen Signale für Pt; **(B)** XRD Messungen bestätigen das Vorhandensein von elementarem Pt.

Aufbauend auf den Ergebnissen der grünen Au und Pd Synthesen (**Abschnitt 2.5.1** und **Abschnitt 2.5.2**) konnte eine grüne Abscheidungslösung für Pt Nanoröhren entwickelt werden. Anhand von EDX und XRD Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich um elementare Platin handelt. Zusätzlich zeigen die TEM Aufnahmen, dass mit fortschreitender Reaktion die Wandstärke der Platin Nanoröhren zunimmt. Die Morphologie kann über die Reaktionszeit gesteuert werden, wie es in der Theorie beschrieben wird (**Abschnitt 2.2.3**). In wie weit die Konzentration an Platinkomplex nach 7 Tagen Reaktionszeit gesunken ist, sollte in weiterführenden Arbeiten mittels ICP-OES Messungen überprüft werden.

2.6 Grüne Metall Nanoröhren als Katalysator

2.6.1 Grüne Gold Nanoröhren als Katalysator in der 4-Nitrophenol Reduktion

Der Einsatz von Au als heterogener Katalysator in diversen Reaktionen ist ein altbekanntes Forschungsgebiet. So kann mit Hilfe dieser Katalysatoren eine Hydrierung von CO und CO₂ [177], Ethen oder NO [178] erreicht werden. Aus diesem Grund wird die Leistung von grünen Au Nanoröhren als Katalysator in der Modellreaktion von 4-Nitrophenol mit Natriumborhydrid getestet (vgl. **Abschnitt 2.3**). Die Katalysatoraktivität erfolgt über das Prinzip der Durchflusskatalyse: Eine Glasspritze in Kombination mit einem Aufsatz zur Zellfiltration dient als Reaktionsapparatur. Normalerweise wird ein Filter mit einem 1,0 cm großen Durchmesser zum Durchlass der Flüssigkeit genutzt. Dieser Filter wird durch die in der Polymer Folie eingebetteten Au Nanoröhren ausgetauscht und eine Durchflussgeschwindigkeit von 20 mL min⁻¹ gewählt. [179] Hierfür wurden Au Nanoröhren basierend auf einem vollständigen grünen Reaktionsweg synthetisiert.

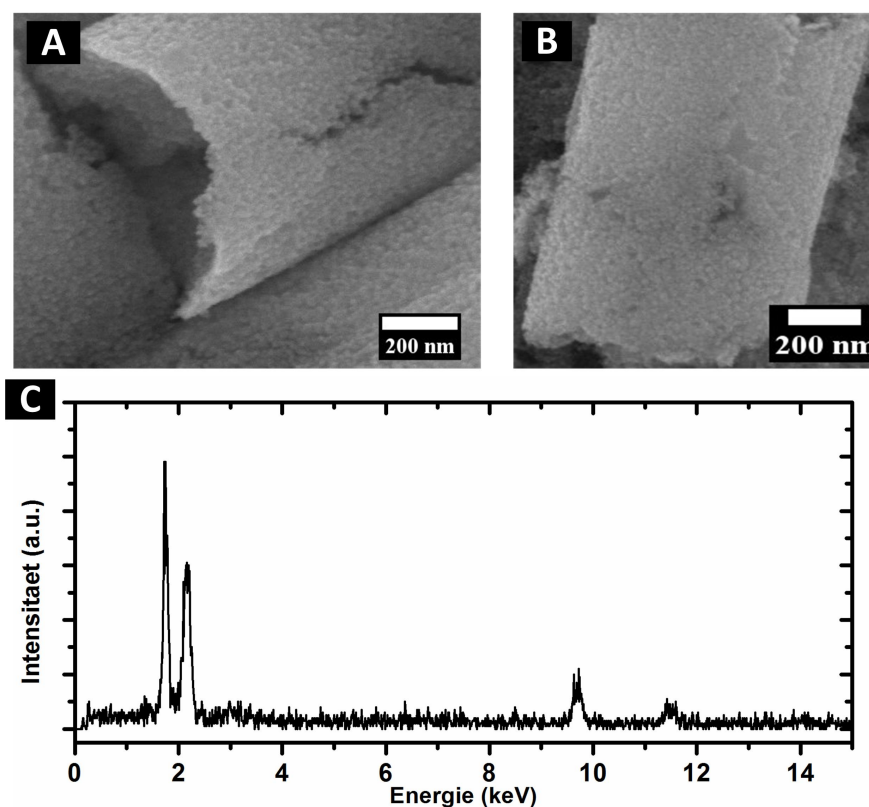


Abbildung 2.32: REM und EDX Charakterisierung des Au Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion; (A) und (B) REM Aufnahmen der Au Katalysator Membran zeigen eine poröse Morphologie; (C) EDX Spektrum des Au Katalysator.

In **Abbildung 2.32 (A)** und **(B)** sind die REM Aufnahmen der synthetisierten Au Nanoröhren gezeigt. Die Wandstärke der Au Nanoröhren beträgt 20 nm und die Morphologie weist eine poröse Struktur auf. Der Porendurchmesser der Au Nanoröhren beträgt 750 nm, sodass ein einfacher Durchfluss bei der Filtration der Reaktionslösung gewährleistet ist. Im EDX Spektrum des Au Katalysator (**Abbildung 2.32 (C)**) sind die charakteristischen Signale der Au L_{α} - und L_{β} -Linien bei 9,72 keV und 11,44 keV und der Au M_{α} -Linie bei 2,14 keV zu erkennen, wobei die Signale geringer Intensität bei 0,42 keV und 1,73 keV dem Si Wafer und dem Kohlenstoff des Polymers zugeordnet werden können. [142]

Die Ermittlung der Kristallstruktur der Au Katalysator Membran erfolgte mittels XRD Messung. Da eine Abweichung in der Intensität der gemessenen Reflexe zur Referenz zu beobachten ist, wird über die Berechnung des Texturkoeffizienten (TC_{hkl}) [180, 181] überprüft, ob eine präferentielle Orientierung in der Kristallstruktur der Au Nanoröhren existiert (**Gleichung 2.40**).

$$TC(hkl)_i = \frac{I(hkl)_i}{I_0(hkl)_i} \left[\frac{1}{N} \sum_N \frac{I(hkl)_n}{I_0(hkl)_n} \right]^{-1} \quad (2.40)$$

Ein TC_{hkl} -Wert größer als von 1 deutet auf eine präferentielle Orientierung in der Kristallstruktur hin. Für die Berechnung des Texturkoeffizienten einer Ebene wird die gemessenen Intensität der gewünschten Ebene ($I(hkl)_i$), die Referenzintensität für diese Ebene ($I_0(hkl)_i$), die verbleibenden Intensitäten der einbezogenen Reflexe ($I(hkl)_n$) sowie deren Referenzintensitäten benötigt ($I_0(hkl)_n$). Die Variable N steht für die Gesamtzahl der betrachteten Reflexe, die in die Berechnung mit einbezogen werden. Im Falle des hier berechneten Texturkoeffizienten (TC_{hkl}) werden die ersten vier Reflexe betrachtet.

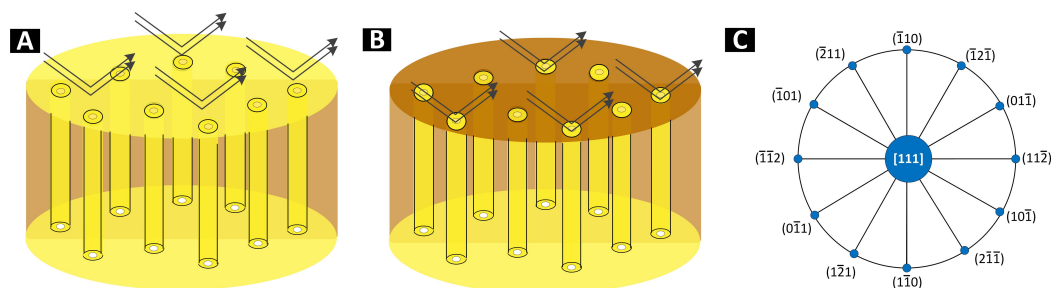


Abbildung 2.33: Schematische Darstellung der einfallenden Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Kristallstruktur der Au Katalysator Membran; **(A)** Einfallende Röntgenstrahlen auf die Au Katalysator Membran; **(B)** nach Entfernung des Oberflächenfilms; **(C)** Stereographische Projektion der Kristallebenen einer kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur mit einer (111) Orientierung.

Das Röntgendiffraktogramm der Probe (**Abbildung 2.34**) zeigt die Reflexe von 2θ Werten bei 38° , 44° , 65° , 77° und 83° , die den Gitterebenen (111), (200), (220), (311) und (222) zugeordnet werden können. Diese ergeben eine kubisch flächenzentrierte Struktur für die Au Nanoröhren [PDF-2 card 4-784].

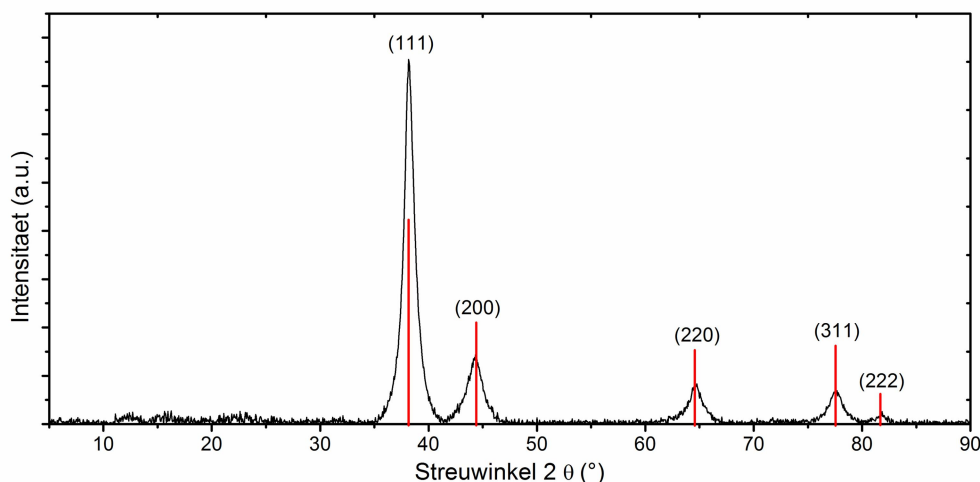


Abbildung 2.34: Röntgendiffraktogramme der Au Katalysator Membran ohne Oberflächenfilm.

Anhand von **Abbildung 2.34** wird deutlich, dass die gemessenen Intensitäten für die Ebenen (200), (220), (311) und (222) um die Hälfte geringer sind als die Literaturwerte. Anhand der Intensitäten der Reflexe ist eine präferentielle Orientierung in der (111) Ebene erkennbar.

Ein Texturkoeffizient größer als 1 deutet auf eine präferierte Orientierung in der Kristallstruktur hin, wobei ein Texturkoeffizient von 4 eine Ausrichtung der Au Nanoröhren in die selbe Orientierung bedeuten würde. Der Texturkoeffizient der Messung beträgt 3,21. Dieses Ergebnis deutet auf eine Orientierung in die (111) Ebene senkrecht zur Nanoröhren Achse hin.

Die Charakterisierung der Kristallstruktur innerhalb der Au Nanoröhren ist aus folgendem Grund notwendig: Die Reaktivität eines Au Katalysators für die gewählte Modellreaktion ist abhängig von dessen Kristallstruktur. Chiu *et al.* untersuchten Au Oktaeder, Au Nanowürfel und rhomboedrische Au Dodekaeder auf deren katalytische Aktivität in der 4-Nitrophenol Reduktion. [182] DFT Ergebnisse bestätigten, dass die katalytische Aktivität abhängig von der Kristallebene ist und von der (110) Ebene über die (100) Ebene hin zur (111) Ebene abnimmt. [182]

Die Aussage, dass sich ausschließlich die (110) Ebene innerhalb der Au Nanoröhren befindet, ist nicht möglich. Hierfür muss in die Betrachtung der Ergebnisse die Syntheseroute der Nanoröhren mit einbezogen werden.

Ausgehend von der (111) Ebene (**Abbildung 2.33 (C)**) steht senkrecht zu dieser die katalytisch aktive (110) Kristallebene [183], weshalb diese mit einer höheren Wahrscheinlichkeit die innere Oberfläche der Nanoröhren bildet. Zum einen hängt die Synthese der Au Nanoröhren von dem eingesetzten Polymer Templat ab. Die Polymer Folie wird über einen Zugprozess hergestellt, sodass eine anisotrope Struktur resultieren kann, die das Wachstum der Nanopartikel in den Pore beeinflusst. Zum anderen dienen Ag Nanopartikel als Keime für das Au Nanoröhrenwachstum. Die Ag Keime können eine mögliche Vorzugsorientierung besitzen und beeinflussen wiederum den Wachstumsprozess der Au Nanopartikel. Aufgrund dessen kann sich eine präferierte (111) Kristallorientierung der Partikel zur Au Nanoröhren Achse

statt finden.

Die REM (**Abbildung 2.32**) und TEM Aufnahmen (**Abbildung 2.35**) der Au Nanoröhren zeigen, dass die Au Körner eine sphärische Form besitzen und deren innere Oberfläche aus kleinen Facetten besteht. Die 20 nm dicke Au Katalysator Membran wird aus 8 nm großen Au Nanopartikel gebildet. Die Größe und Vielseitigkeit der Au Körner ergibt eine große katalytische Oberfläche des Katalysators. Die Morphologie der Au Körner steigert die katalytische Aktivität des Katalysators durch die Vielzahl an resultierenden Kristallebenen auf deren Oberfläche. Diese zusätzliche positive Eigenschaft steigert die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion von 4-Nitrophenol durch den Au Katalysator.

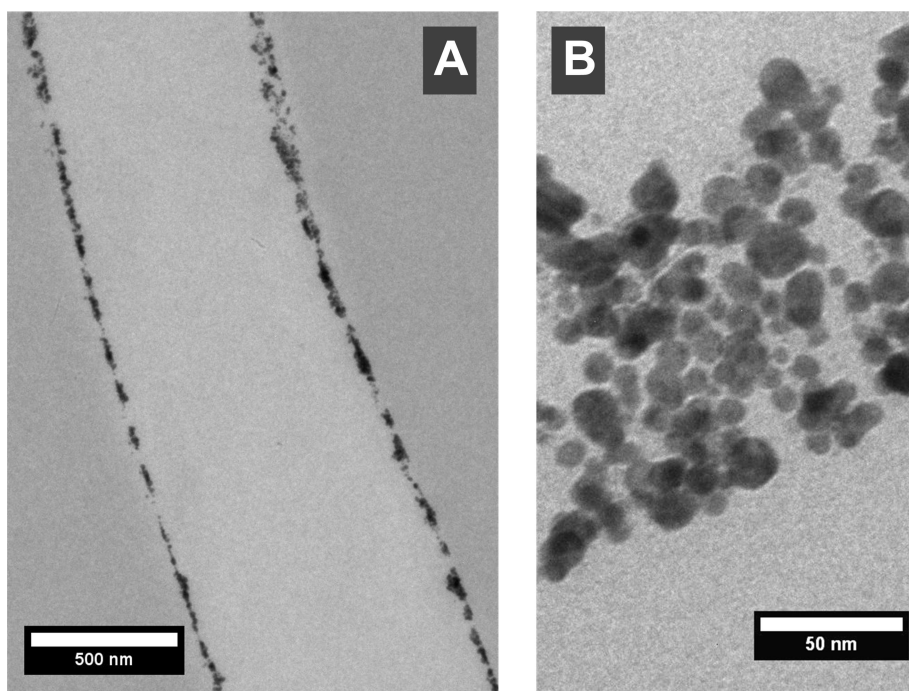


Abbildung 2.35: TEM Aufnahmen des Au Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion; **(A)** Längsschnitt einer Au NT zur Bestimmung des Porendurchmessers und der Wandstärke; **(B)** Ausschnitt der Au NT Wand zur Bestimmung der Partikelgröße.

Die Auswertung der UV-Vis Messung für die Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol ist in **Abbildung 2.36 (A)** gezeigt. Die zwei Absorptionsbanden bei 400 nm (4-Nitrophenol) und 300 nm (4-Aminophenol) zeigen den Abfall bzw. den Anstieg der jeweiligen Spezies. Anhand der Tatsache, dass keine weiteren Banden im Spektrum ersichtlich sind, kann davon ausgegangen werden, dass keine Nebenprodukte entstehen. Nach dem ersten Durchfluss wechselt die Farbe der Reaktionslösung von gelb zu hellgelb und deutet den Umsatz des Edukts an. Die Reaktionslösung wird fünf Mal durch die Au Nanoröhren Membran geleitet, woraufhin eine farblose Lösung erkennbar ist. Die UV-Vis Messung bestätigt, dass nach fünf Durchläufen bzw. 5,8 min das Edukt vollständig zum Produkt umgesetzt wurde.

Die resultierenden Banden des Edukts und Produkts sind unabhängig voneinander, weshalb die Absorbanz linear mit der Konzentration einer Spezies zusammenhängt. **Abbildung 2.36 (B)** zeigt die Auftragung von $\ln(a_t/a_0)$ gegen die Zeit (t). Der Überschuss an NaBH_4 in der Reaktionslösung führt dazu, dass dessen Konzentration als konstant ange-

nommen werden kann und eine pseudo-erster Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Die erneute Bestimmung der Reaktionskonstante nach sechs Monaten zeigt eine gleichbleibende Aktivität des Katalysators.

Die Steigung der Auftragung von $\ln(a_t/a_0)$ gegen die Zeit (t) ergibt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Für die Modellreaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol durch die grünen Au Nanoröhren wird eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Die Reaktion wurde 6 Monate später mit demselben Katalysator wiederholt (Abbildung 2.36(B) grüne Kreise), wobei kein Abfall der Katalysatoraktivität zu beobachten war.

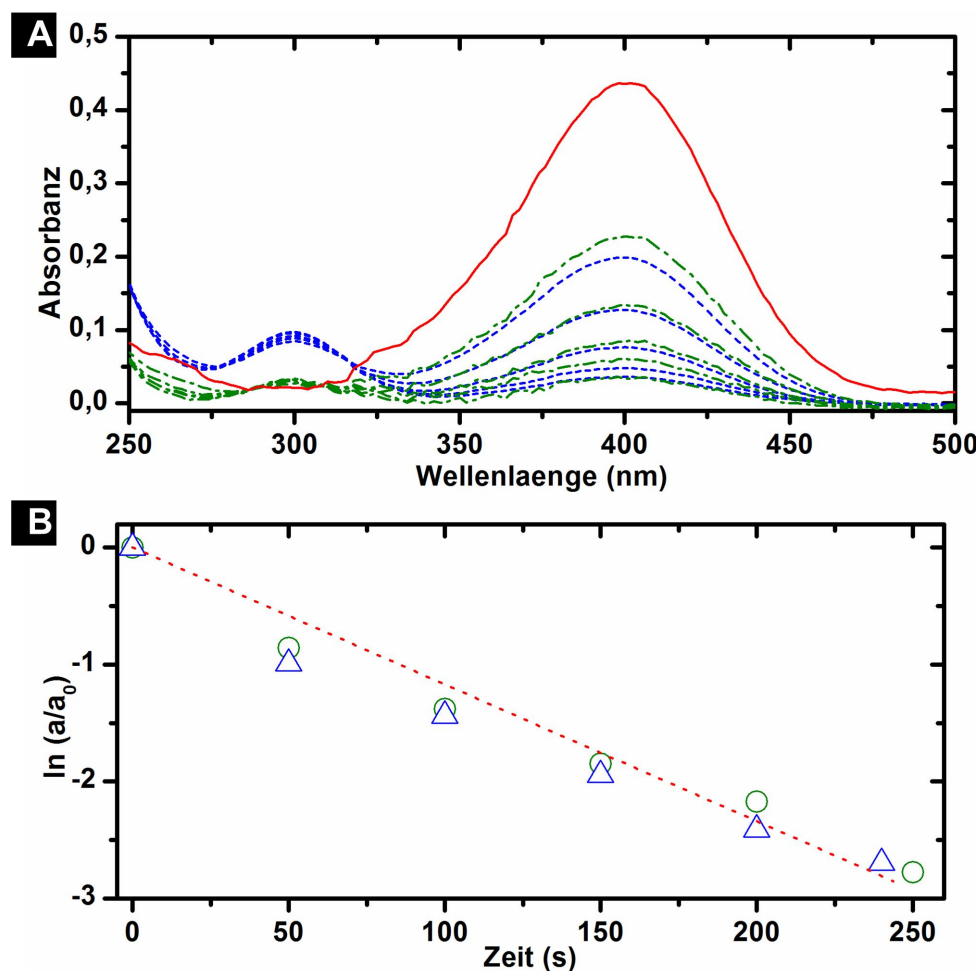


Abbildung 2.36: Auswertung der katalytischen Aktivität von Au Nanoröhren in der Reduktion von 4-Nitrophenol; (A) UV-Vis Spektren zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol; **rotes** UV-Vis Spektrum: Messung der Referenzlösung sowie Messungen nach jedem Durchlauf der Reaktionslösung durch die Katalysatormembran mit **blauen** (–) Verläufen nach erster Anwendung und **grünen** (---) Verläufen nach wiederholter Anwendung; (B) Lineare Auftragung $\ln(a_t/a_0)$ gegen die Zeit t zur Bestimmung der katalytischen Aktivität des Au Katalysators für die erste Anwendung (**blaue** Dreiecke) und wiederholte Anwendung (**grüne** Kreise).

Zunächst kann ein Vergleich zwischen dem grünen Au Katalysator und konventionell hergestellten Au Nanostrukturen gezogen werden.

Die zuvor erwähnten Au Nanostrukturen von Chui *et al.* zeigten eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit von $6,65 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Au Oktaeder) auf $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Au rhomödrische Dodekaeder) bei einer Konzentration von 0,2 mM 4-NP und 20 mM NaBH_4 . [182] Die Ergebnisse zeigen, dass die Reduktion von 4-Nitrophenol abhängig von der Kristallstruktur des Katalysators ist. Bedingt durch die Struktur des Eduktes zeigt sich, dass die (111) Ebene keine große Fläche für die Adsorption des Moleküls zur Verfügung stellt. Demgegenüber kann durch eine weniger dicht gepackte Struktur das Molekül an der Oberfläche adsorbieren und umgesetzt werden. Eine Syntheseroute, die zu einer präferierten (110) Orientierung in der Kristallstruktur führt, steigert die katalytische Aktivität des Katalysators. Die Kombination aus einer großen aktiven Oberfläche und der Kristallstruktur im inneren der Au Nanoröhren steigert die katalytische Aktivität und ergibt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die der (110) Au Nanopartikel.

Im Vergleich zu den Nanopartikeln wird die Reaktion durch die Verwendung von Au Nanostäben verlangsamt, da die katalytisch aktive Oberfläche durch deren Struktur reduziert wird. Chirea *et al.* synthetisierten Au Nanostäbe mit präferierter Ausrichtung der Kristallstruktur. [184] Anhand von XRD Messungen wurde ein Intensitätsverhältnis (311)/(111) von 0,24 berechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die bei einer Konzentration von 0,33 mM 4-NP und 33,3 mM NaBH_4 erreicht wurde, betrug $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Au Nanostäbe wird durch die Anzahl an Ecken- und Kantenatome auf der Oberfläche begründet. Das Ergebnis zeigt, dass durch die Katalysatorstruktur und dessen Kristallstruktur die Reaktion beeinflusst werden kann. Des Weiteren verdeutlicht es, dass die Au Nanoröhren durch die hohe katalytische Oberfläche bessere Katalysatoreigenschaften besitzen.

Wang *et al.* synthetisierten Au „Nanoblumen“ mit einer präferierten (111) Ausrichtung. [185] Diese zeigten bei einer 4-NP Konzentration von 0,33 mM und NaBH_4 Konzentration von 33 mM eine Reaktionsgeschwindigkeit von $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Au Nanoblumen besitzen die Eigenschaft, dass sie durch ihre Struktur eine große katalytische Oberfläche mitbringen. Im Vergleich zu dem grünen Au Katalysator, der ebenfalls durch seine Struktur eine große katalytische Oberfläche besitzt, ist deren katalytische Aktivität geringer. Aufgrund der kleinen Au Nanopartikeln, aus denen die Au Nanoröhren aufgebaut sind, und den aktiven Kristallebenen innerhalb der Nanoröhren ist die Aktivität der grünen Au Nanoröhren größer als die der Au Nanoblumen.

Die Steigerung der katalytischen Aktivität bei Au Nanopartikeln muss nicht über die Kristallstruktur erfolgen. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer schnelleren Umsetzung der Edukte zum Produkt. Seo *et al.* beschreiben in ihrer Arbeit die Herstellung von Au Nanopartikeln auf einem hydrophilen Blockcopolymer (Poly(ethylenoxid)-block-poly(acrylsäure)) und setzen diese als Katalysator in der 4-Nitrophenol Reduktion ein. Der Unterschied zu den bisherigen Arbeiten ist, dass eine Reaktionstemperatur von 30°C gewählt wird. Das Ergebnis ergibt bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur um 5°C eine Reaktionsgeschwindigkeit von $1,28 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Konzentration an 4-NP von 0,25 mM und NaBH_4 von 0,75 mM). Diese übertrifft die der bisher vorgestellten Nanostrukturen, jedoch können durch den grünen Au Katalysator vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden, ohne dass eine Temperaturerhöhung erfolgen muss.

Die Verringerung der Katalysatorgröße bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ($1,06 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) ohne zu-

sätzlich die Reaktionstemperatur erhöhen zu müssen. [186] Zhang *et al.* immobilisierten Au Nanopartikel mit einer Größenverteilung von 3 nm bis 5 nm auf der äußeren Oberfläche von Silicium Nanoröhren. Die gewählte Reaktionslösung beinhaltete 0,12 mM 4-NP und 5 mM NaBH₄. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem grünen Au Katalysator. Beide Katalysatorsysteme setzen sich aus kleinen Au Nanopartikeln zusammen, die eine große Reaktionsfläche für die Edukte liefert.

Als letztes bietet sich der Vergleich des grünen Au Katalysators mit grünen Au Nanopartikeln an. Sen *et al.* wählten als Reduktionsmittel $\alpha(1,4) - \beta(1,6)$ D-Glucan, das aus Pilzen (*Pleurotus florida*) isoliert wurde. Die durch das Polysaccharid hergestellten Au Nanopartikel, mit präferierter (111) Orientierung, zeigten eine katalytische Aktivität von $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [187] bei einer Konzentration von 0,66 mM 4-NP und 5 mM NaBH₄. Des Weiteren konnten sowohl Au Nanopartikel (Au Nanopartikel/GO) als auch Au Nanoplaten (Au Nanoplaten/GO) auf einem mit Gerbsäure modifizierten Graphenoxid Templat fixiert werden. [188] Die Reaktionszeiten variieren zwischen 75 min (Au Nanoplaten/GO) und 18 min (Au Nanopartikel/GO). Die bestimmten Reaktionskonstanten für beide Katalysatorsysteme betragen $3,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für Au Nanopartikel/GO und $7,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für Au Nanoplaten/GO. Die Arbeit von Rajan *et al.* verwenden zur Synthese von grünen Au Nanokristalle mit präferierter (111) Orientierung ein Extrakt aus *Garcinia Combogia* als Reduktionsmittel. [189] Das Reaktionsgemisch beinhaltete 0,2 mM 4-NP und 9,2 mM NaBH₄ und es wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Tabelle 2.4: Au Katalysatorsysteme in der 4-Nitrophenol Reduktion.

Katalysator	Synthese	c(4-NP) : c(NaBH ₄) (mM)	k (s ⁻¹)	Literatur
Au NTs	grün	0,05 : 15	$1,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	
Au NPs/Glucan	grün	0,66 : 5	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[187]
Au NPs/GO	grün	0,2 : 9,2	$3,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[188]
Au Nanoplaten/GO	grün	0,2 : 9,2	$7,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	[188]
Au Nanokristalle	grün	0,2 : 9,2	$2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[185]
Au NPs	konventionell	0,33 : 33	$6,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[188]
Au NPs/Si NTs	konventionell	0,12 : 5	$1,06 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	[186]
Au Oktaeder	konventionell	0,2 : 20	$6,65 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	[182]
Au rh. Dodekaeder	konventionell	0,2 : 20	$1,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[182]
Au NWs	konventionell	0,33 : 33,3	$0,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	[184]
Au NWs	konventionell	0,33 : 33,3	$0,31 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[184]

Die **Tabelle 2.4** fasst die ausgewählten Beispiele an Katalysatorsystemen aus der Literatur und das eigene Ergebnis zusammen. Die grünen Beispiele aus der Literatur zeigen, dass durch das Ersetzen von gefährlichen und gesundheitsschädlichen Chemikalien die katalytische Aktivität von Au Nanostrukturen nicht herabgesetzt wird. Vielmehr befinden sich die Reaktionskonstanten im selben Bereich, wie die der konventionell hergestellten Nanostrukturen. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Au Nanoröhren mit präferierter (110) Orientierung ist eine sehr gute Alternative zu den Au Nanostrukturen. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist der gesundheits- und umweltfreundliche Syntheseweg, der zusätzlich die niedrigere Kosten durch die Wiederverwendbarkeit des Katalysators gewährleistet.

Im Gegensatz zu Nanopartikeln und Nanoröhren ist durch die Struktur von Nanostäben keine innere katalytische Oberfläche für die Reaktion gegeben. Die Ergebnisse der hier vorgestellten Arbeiten zeigt, dass die grünen Au Nanoröhren als Katalysator diese Ergebnisse übertreffen. Die gewählten Konzentrationen an 4-NP und NaBH_4 liegen mit 0,05 mM und 0,15 mM deutlich unter den vorgestellten Literaturergebnissen und die Reaktionstemperatur beträgt 25°C. Mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ zeigen die eigenen Arbeiten, dass die grünen Au Nanoröhren nicht nur durch ihre ausgeprägte (110) Orientierung eine bessere katalytische Aktivität besitzen, sondern auch durch die größere katalytische Oberfläche. Die große katalytische Oberfläche ist durch die geometrische Anordnung der katalytisch aktiven Zentren aus Au Nanopartikeln innerhalb der Nanoröhren gegeben. Die geordnete Struktur resultiert ohne die Zugabe von Additiven, die die aktiven Zentren vergiften könnten. Au Nanopartikel besitzen, im Vergleich zu Au Nanostäben, eine größere Oberfläche, doch wird meist durch Agglomeration die katalytische Oberfläche verringert. Die Immobilisierung von Au Nanopartikeln auf Templaten verhindert deren Agglomeration. Dennoch resultiert daraus nur eine geringere Steigerung der katalytischen Aktivität, die durch eine zylindrische Anordnung verbessert wird. Ein Vorteil gegenüber den grünen Au Nanopartikeln ist die Wiederverwendbarkeit der Au Nanoröhren. Die Rückgewinnung des Katalysators erfolgt nicht über zusätzliche Aufreinigungsschritte und es kann durch den gewählten Aufbau leichter wieder verwendet werden.

2.6.2 Grüne Palladium Nanoröhren als Katalysator in der 4-Nitrophenol Reduktion

Palladium Katalysatoren werden häufig in chemischen Reaktionen, wie Suzuki Reaktionen, Sonogashira Reaktionen oder Heck Reaktionen eingesetzt. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können Arylhalogenide in Carbonsäuren, Ester oder Amide durch eine einstufige Carbonylierung umgesetzt werden. Die C-C Kupplung in der Suzuki Reaktion ermöglicht die Synthese von Bi-Phenyl Derivaten, der Sonogashira Prozess phenylierte Alkine und die Heck Reaktion die Olefinierung von Arylhalogeniden. [150, 151]

Anhand der Modellreaktion von p-Nitrophenol mit Natriumborhydrid soll die katalytische Aktivität der Pd Nanoröhren bezüglich chemischer Reaktionen getestet werden (vgl. **Abschnitt 2.3**). Analog zu den Au Nanoröhren (**Abschnitt 2.6.1**) wird ein Filter mit 1,0 cm Durchmesser durch die im Templat eingebetteten Pd Nanoröhren ersetzt. Um eine Durchflussgeschwindigkeit von 20 mL min^{-1} zu gewährleisten, wird ein Porendurchmesser der Pd Nanoröhren von 500 nm gewählt. In **Abbildung 2.37 (A)** und **(B)** sind die REM Aufnahmen des Pd Katalysators zu sehen, die eine homogene Morphologie und eine Wandstärke von 25 nm besitzen. Zusätzlich in **Abbildung 2.37 (C)** ist das EDX Spektrum gezeigt, das die charakteristischen Signale der L_λ Linie, L_α Linie und der L_β Linie von Palladium bei 2,52 keV, 2,85 keV und 3,02 keV zeigt. Die K_α Linie von Silicium ist bei 1,73 keV erkennbar. [142]

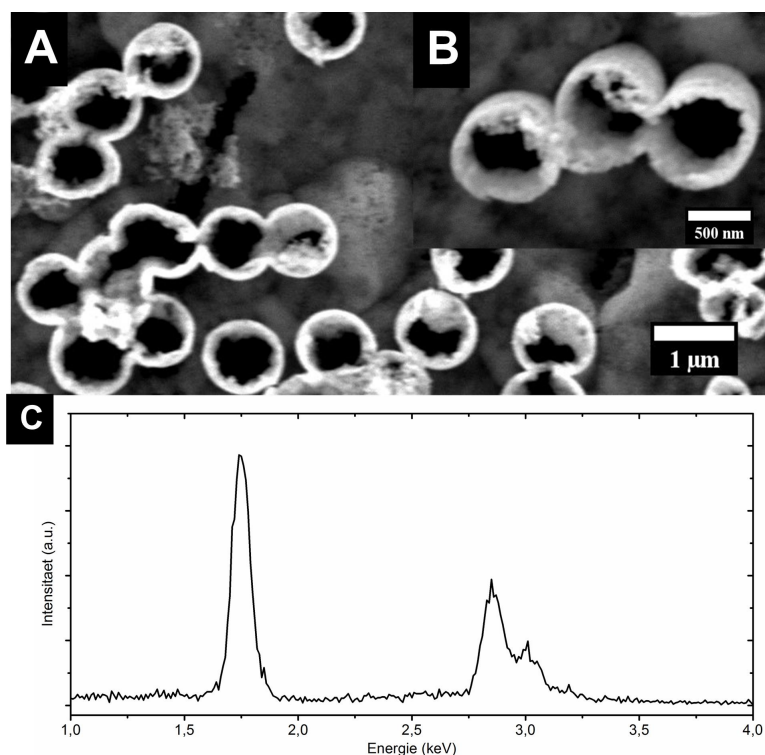


Abbildung 2.37: REM und EDX Charakterisierung des Pd Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion; **(A)** und **(B)** REM Aufnahmen der Pd Katalysator Membran zeigen geschlossene Pd NTs; **(C)** EDX Spektrum der Pd Katalysator Membran.

Anhand einer XRD Messung wird die Kristallstruktur des Pd Katalysators bestimmt. **Abbildung 2.38** zeigt das Röntgendiffraktogramm der Probe, wobei die charakteristischen Reflexe bei 2θ Werten bei 40° , 47° , 68° , 82° und 86° den Gitterebenen (111), (200), (220), (311) und (222) zugeordnet werden können. Das Ergebnis der XRD Messung ergibt eine kubisch flächenzentrierte Struktur des Pd Katalysators. Aufgrund der TC_{hkl} -Werte unterhalb von 1, liegt in dieser Struktur keine präferentielle Orientierung vor. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass eine texturfreie Kristallstruktur vorliegt.

Zusätzlich wurden TEM Aufnahmen (**Abbildung 2.39**) der Probe zur Charakterisierung der Pd Nanoröhren aufgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Porendurchmesser 500 nm beträgt und die Wandstärke 27 nm. Auffällig ist, dass die Morphologie der Wanddicke nicht einheitlich, sondern an einigen Stellen dünner ist. Die Ansammlung der 20 nm großen Pd Nanopartikel an den einzelnen Stellen stellt mehr Ecken und Kanten für die Adsorption der Edukte zur Verfügung und wird dadurch die katalytische Aktivität erhöht.

Der Reaktionsverlauf für die Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol ist in **Abbildung 2.40 (A)** gezeigt. Die Absorptionsbanden bei 400 nm und 300 nm gehören zu dem jeweiligen Edukt und Produkt der Reaktion. Das Absorptionsspektrum weist keine weiteren Banden auf, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass keine Nebenprodukte entstanden sind. Nach dreimaliger Durchführung der Reaktionslösung über die Katalysator Membran spiegelt die farblose Reaktionslösung das Ende der Reaktion wider. Die Konzentrationen an 4-NP und NaBH_4 betragen 0,071 mM und 15 mM. Daraus folgt eine Reaktionszeit von 4,5 min. Die lineare Auftragung von $\ln(a_t/a_0)$ gegen die Zeit (**Abbildung 2.40 (B)**) liefert eine Reaktionskonstante von $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

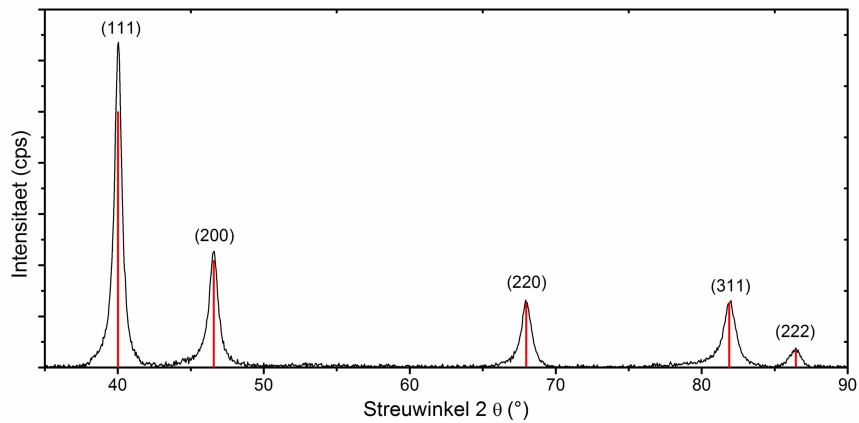


Abbildung 2.38: Röntgendiffraktogramm der Pd Katalysator Membran zeigt die charakteristischen Reflexe der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur.

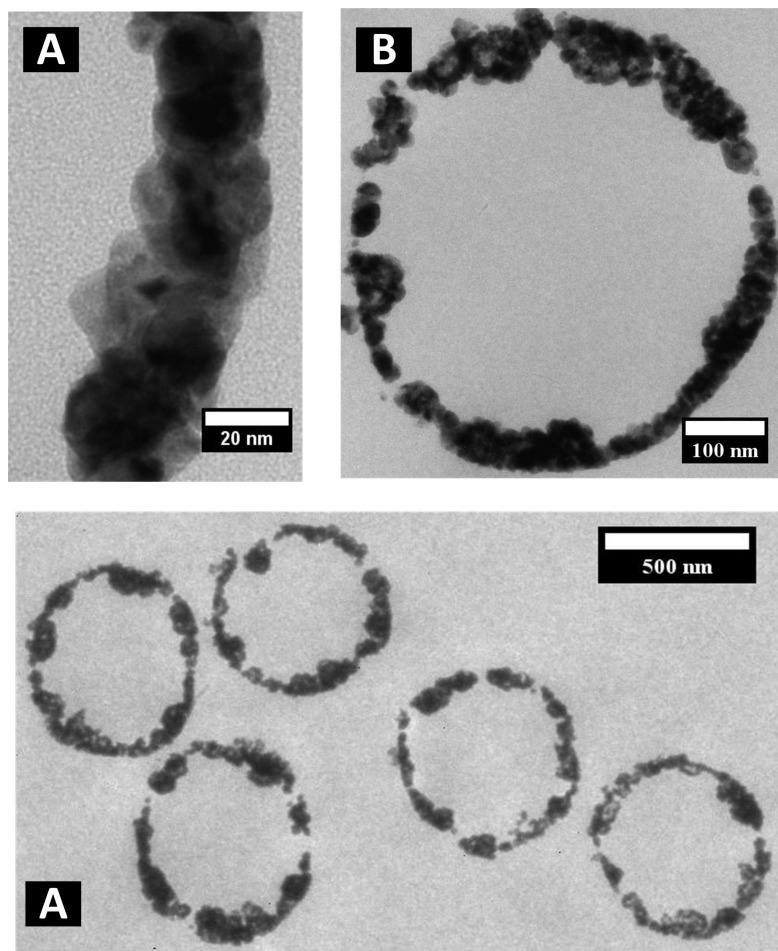


Abbildung 2.39: TEM Charakterisierung des Pd Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion; **(A)** Ausschnitt der Porenwand der in **(B)** gezeigten Pd Nanoröhre zur Bestimmung der Pd Nanopartikelgröße; **(B)** Nahaufnahme einer Pd Nanoröhre zur Bestimmung der Wandstärke und des Porendurchmessers und **(C)** TEM Aufnahme zeigt die runde Form der Pd Nanoröhren.

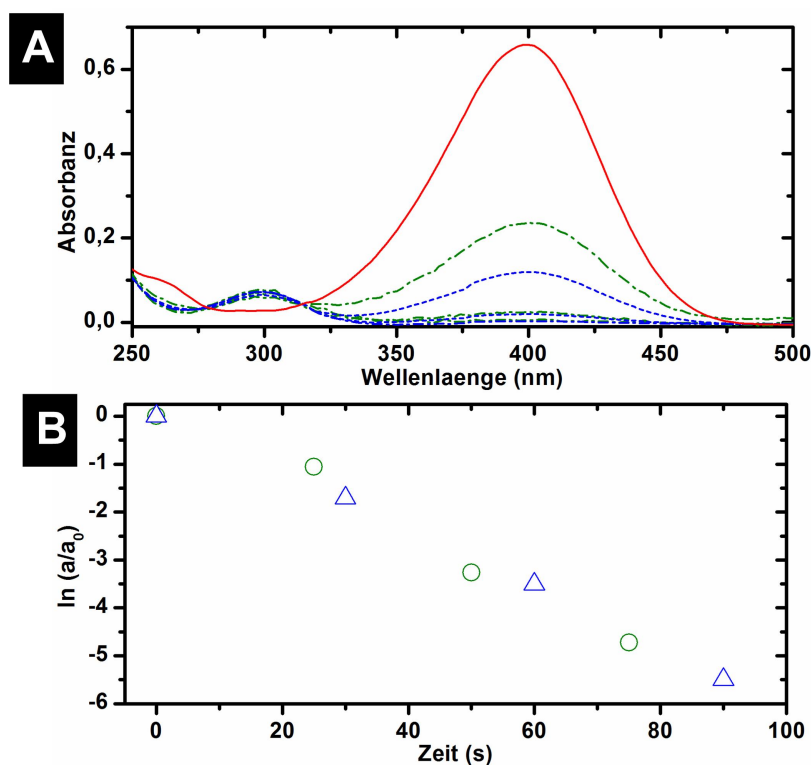


Abbildung 2.40: Auswertung der katalytischen Aktivität von Pd Nanoröhren in der Reduktion von 4-Nitrophenol; (A) UV-Vis Spektren zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol; **rotes** UV-Vis Spektrum: Messung der Referenzlösung sowie Messungen nach jedem Durchlauf der Reaktionslösung durch die Katalysatormembran mit **blauen** (–) Verläufen nach erster Anwendung und **grünen** (–) Verläufen nach wiederholter Anwendung; (B) Lineare Auftragung $\ln(a/a_0)$ gegen die Zeit t zur Bestimmung der katalytischen Aktivität des Pd Katalysators für die erste Anwendung (**blaue** Dreiecke) und wiederholte Anwendung (**grüne** Kreise).

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die erzielte Reaktionskonstante größer ist als für Pd Nanopartikel. Die Modifizierung eines Cellulose Papiers mit Pd Nanopartikeln, deren Partikelgrößenverteilung zwischen 1 nm und 40 nm liegt, gelang Wu *et al.* und erbrachte eine Reaktionskonstante von $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei einer 0,12 mM 4-NP- und 38 mM NaBH_4 -Lösung. [190]

Die Verwendung von Dendrimeren, wie Poly(amidoamine) (PAMAM) oder Poly(propylenimin) (PPI) ermöglicht Pd Nanopartikel der Größenordnung 1,6 nm - 2,8 nm auf diesen zu immobilisieren. [191] Die eingesetzten Dendrimere unterscheiden sich nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung sondern auch in ihrer Größe: 4,5 nm PAMAM und 2,8 nm PPI. Die Reaktionsmischung enthielt 0,6 mM 4-NP und 10 mM NaBH_4 .

Die bestimmten Reaktionskonstanten waren $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die PAMAM-Pd Nanokomposite und $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die PPI-Pd Nanokomposite. Dieses Ergebnis zeigt, dass die katalytische Aktivität nicht nur von den Pd Nanopartikeln selbst abhängt, sondern auch von der Konzentration und der Größe der eingesetzten Dendrimere.

Im Gegensatz zu Esumi *et al.* synthetisierten Gao *et al.* Pd Nanopartikel und modifizierte sie mit diesen Polymer Nanokapseln aus Alginsäure und 4-Vinylpyridin. [192] Die Konzentration der Reaktanden war 0,67 mM 4-NP und 67 mM

NaBH₄. Die erhaltene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Modell Reaktion war $8,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Der Vergleich zwischen Pd Nanopartikeln (3 nm Durchmesser) zu Pd Nanostäben (3,5 nm Durchmesser) zeigt keinen großen Unterschied in deren katalytischen Aktivität. [92] Imura *et al.* synthetisierten diese Pd Nanostrukturen und erhielten bei einer 4-NP Konzentration von 0,5 mM und einer NaBH₄ Konzentration von 18 mM Reaktionskonstanten von $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die Pd Nanopartikel und $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die Pd Nanostäbe. Die Kombination von Palladium mit anderen Metallen in Form von Nanostäbe mit einem Durchmesser zwischen 4,13 nm und 4,68 nm zeigen keine deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität. [193] Shen *et al.* testeten die trimetallischen Nanostäbe im Vergleich zu Pd Nanopartikeln und erhielten als Reaktionskonstanten $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (PdPtBi NWs) und $2,87 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Pd NPs), bei einer Konzentration von 0,09 mM 4-NP und 0,1 M NaBH₄.

Ein Vergleich mit grünen Pd Nanokatalysatoren zeigt, dass sich deren Reaktionskonstanten für die Modellreaktion in dem Bereich der beschriebenen konventionellen Pd Nanokatalysatoren befinden. Fu *et al.* synthetisierten tetraedrische Pd Nanokristalle mit unterschiedlichen Vorzugsorientierungen in der Kristallstruktur und testeten dessen katalytische Aktivität, wobei die Konzentration an 4-NP 0,1 mM und die Konzentration an NaBH₄ 100 mM betrug. [194] Die flachen tetraedrischen Pd Nanokristalle (f-Pd-TNCs) mit einer präferierten Orientierung bezüglich der (111) Ebene wiesen eine katalytische Aktivität von $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und die konkaven tetraedrischen Pd Nanokristalle (c-Pd-TNCs) mit einer präferierten Orientierung bezüglich der (110) Ebene $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dieses Ergebnis zeigt, dass durch den Wachstumsmechanismus eine präferierte Orientierung in der Struktur entstehen kann, die einen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Pd Katalysatoren besitzt.

In **Tabelle 2.5** sind die Charakteristika der beschriebenen Reaktionskonstanten der Pd Katalysatoren nochmal zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Gegenüberstellung verschiedener Pd Katalysatorsysteme für die Umsetzung von 4-Nitrophenol.

Katalysator	Synthese	c(4-NP) : c(NaBH ₄) (mM)	k (s ⁻¹)	Literatur
Pd NTs	grün	0,05 : 15	$1,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	
f-Pd-TNCs	grün	0,1 : 100	$2,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[194]
c-Pd-TNCs	grün	0,1 : 100	$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[194]
Pd NPs/Cellulose	konventionell	0,12 : 38	$5,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[190]
Pd NPs/PAMAM	konventionell	0,6 : 10	$1,73 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[191]
Pd NPs/PPI	konventionell	0,6 : 10	$3,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[191]
Pd NPs/Nanokapseln	konventionell	0,67 : 67	$8,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[192]
Pd NPs	konventionell	0,5 : 18	$2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	[92]
Pd NWs	konventionell	0,5 : 18	$3,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[92]
Pd NPs	konventionell	0,09 : 100	$2,87 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	[193]
PdPtBI NWs	konventionell	0,09 : 100	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[193]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die grünen Pd Nanoröhren eine gute Alternative für konventionell hergestellte Pd Katalysatoren darstellen. Anhand der einfachen Methode der stromlosen Metallabscheidung bietet sich die Möglichkeit an, den Porendurchmesser der Membran so einzustellen, dass eine optimale Durchflussrate gewährleistet ist. Die REM Aufnahmen zeigen, dass eine homogene Morphologie der Pd Nanoröhren durch die Methode erzielt werden kann. Die Pd Nanoröhren zeigen eine sehr gute katalytische Aktivität in der 4-Nitrophenol Reduktion und durch deren Anordnung wird das Problem der Agglomeration von Nanopartikeln umgangen. Dementsprechend stehen genügend aktive Zentren für die Reaktionen zur Verfügung, dass durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante widerspiegelt wird. Die verwendeten grünen Chemikalien in der Synthese machen die Pd Nanoröhren zu einer umweltfreundlichen Alternative als Katalysator, der nach einfacher Reinigung wiederverwendet werden kann.

2.7 Grüne Metall Nanostrukturen als Sensoren

2.7.1 Grüne Gold Nanostrukturen als Wasserstoffperoxid-Sensor

Die amperometrische Detektion von Wasserstoffperoxid wird zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit als Sensor der in **Abschnitt 2.5.1.1** und **Abschnitt 2.5.1.3** synthetisierten Au Nanoröhren eingesetzt. Um eine genaue Betrachtung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Au Nanoröhren zu bekommen, werden für alle Messungen identische Mengen der unterschiedlichen Au Nanoröhren Typen verwendet. Um eine Aussage über die Leistungsfähigkeit von Nanoröhren in der Sensorik treffen zu können, werden kommerziell erhältliche Au Nanopartikel als Vergleichsmaterial getestet.

Die Bestimmung der Leistungsfähigkeit des Katalysators kann bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Analyt sowohl über die Oxidation als auch über die Reduktion des Wasserstoffperoxids erfolgen (vgl. **Abschnitt 2.4.3**). Zur Bestimmung der Potentiale, bei denen die beiden Prozesse stattfinden, wird ein Cyclovoltammogramm in Gegenwart von 10 mM H_2O_2 in PBS mit einem pH Wert von 7,0 aufgenommen (**Abbildung 2.41(A)**).

Das nahezu parallel zur Abszisse verlaufende Cyclovoltammogramm in Gegenwart von reinem PBS mit einem pH Wert von 7,0 (**Abbildung 2.41 violett**) deutet weder auf einen Reduktionsprozess noch auf einen Oxidationsprozess hin, so dass der gewählte Elektrolyt bei der katalytischen Umsetzung von H_2O_2 keinen Einfluss hat. In Folge der katalytischen Umsetzung von H_2O_2 in einer 10 mM H_2O_2 -Lösung treten ausgeprägte elektrische Ströme für die unterschiedlichen Nanostrukturen auf (**Abbildung 2.41 (A)**). Die Cyclovoltammogramme können in zwei Teile gegliedert werden: In den Hinlaufkurven der Katalysatoren zeigt sich eine ausgeprägte Änderung des Stromflusses durch die Oxidation von H_2O_2 im Bereich von -0,75 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ bis -0,1 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Die Reduktion von H_2O_2 ist in den Rücklaufkurven der Cyclovoltammogramme zu beobachten, die höhere Elektronentransferströme liefert als die Oxidation.

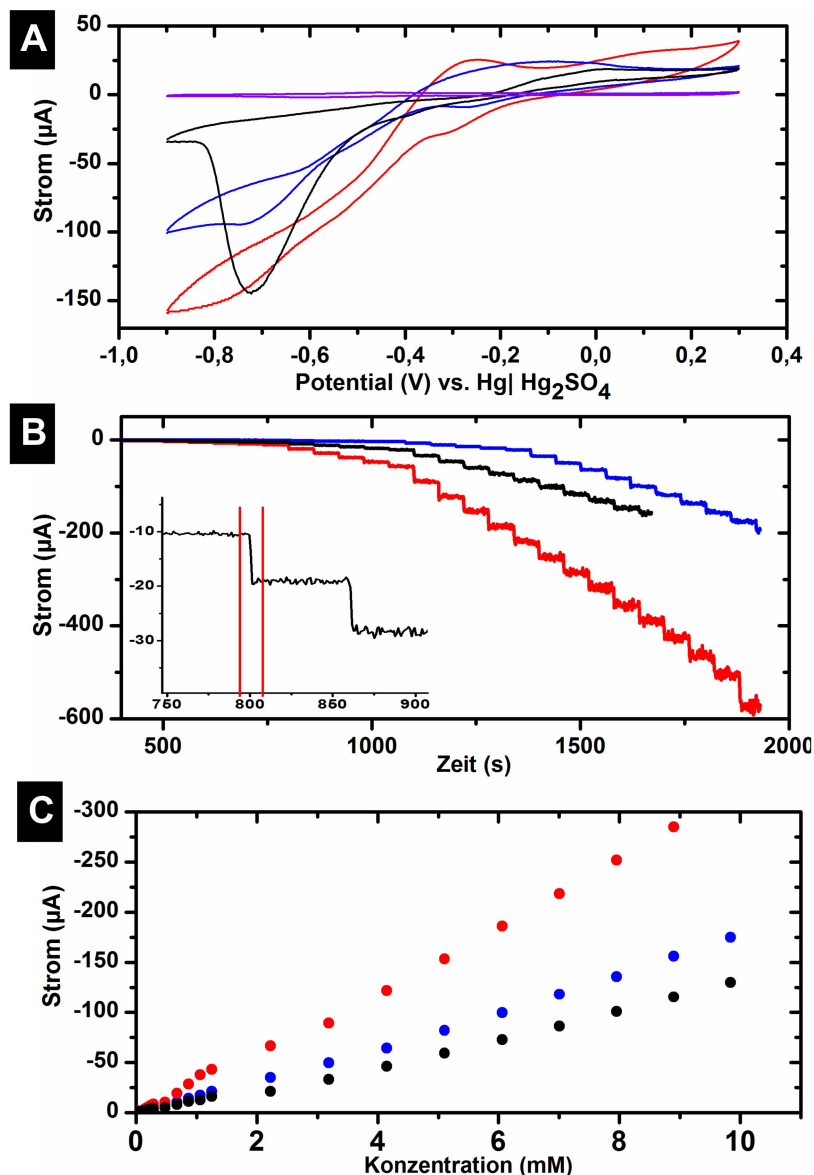


Abbildung 2.41: Elektrochemische Charakterisierung der porösen und geschlossenen Au Nanoröhren sowie kommerzieller Au Nanopartikel; (A) Cyclovoltammetrie bei 10 mM H_2O_2 in PBS 7,0; **rot** poröse Au Nanoröhren; **blau** geschlossene Au Nanoröhren; **schwarz** Au Nanopartikel sowie **violett** Referenzmessung aller Katalysatoren in reinem PBS 7,0; (B) Amperometrische Messung: Auftragung Strom gegen die Zeit; **rot** poröse Au Nanoröhren; **blau** geschlossene Au Nanoröhren; **schwarz** Au Nanopartikel sowie Inset: Ausgewählter Bereich zur Bestimmung der Ansprechzeit der Katalysatoren; (C) lineare Auftragung des Stroms gegen die Konzentration; **rot** poröse Au Nanoröhren; **blau** geschlossene Au Nanoröhren; **schwarz** Au Nanopartikel.

Auffällig ist der Verlauf des Cyclovoltammogramms für die kommerziellen Au Nanopartikel, da sich der Reduktionspeak über einen weiten Bereich von -0,75 V vs. Hg|Hg₂SO₄ bis -0,1 V vs. Hg|Hg₂SO₄ erstreckt. Im Vergleich dazu haben die Au Nanoröhren mit unterschiedlichen Morphologien ein solches breiter Reduktionsbereich nicht von -0,75 V vs. Hg|Hg₂SO₄ bis -0,1 V vs. Hg|Hg₂SO₄ erkennbar, sondern ein signifikanter Peak ist bei -0,7 V vs. Hg|Hg₂SO₄. Infolge des verwendeten Nafions und PVPs (vgl. **Experimententeil 6.3.1**) agglomerieren die Au Nanopartikel, wodurch sich die katalytische Oberfläche deutlich verringert.

Auf Grund der erhöhten Ströme bei negativen Potentialen und der in der Literatur beschriebenen größeren Effektivität von Au Nanostrukturen zur Reduktion von Wasserstoffperoxid [103] stellen diese den Gegenstand der folgenden Auswertung dar.

Definierte Mengen von gesättigten H₂O₂-Lösungen unterschiedlicher Konzentration werden in den Elektrolyten gegeben, die einen stufenartigen Anstieg der Konzentration an H₂O₂ in der Lösung zur Folge haben. Die in **Abbildung 2.41 (B)** dargestellten Ergebnisse der amperometrischen Messung zeigen den durch die Konzentrationszunahme an H₂O₂ bedingten stufenartigen Verlauf der Reduktion bei einem Potential von -0,66 V vs. Hg|Hg₂SO₄. Anhand dieser Messergebnisse erfolgt die Auftragung des linearen Regimes des reduktiven Stroms als Funktion der Konzentration an H₂O₂ (**Abbildung 2.41 (C)**).

In Bezug auf die 0,02 cm² große Au Nanoröhrenoberfläche der Elektrode ergibt sich im Konzentrationsbereich von 0,5 μM bis 11,7 mM H₂O₂ eine Empfindlichkeit von 770 μA mM⁻¹ cm⁻² für die porösen Au Nanoröhren. Im Konzentrationsbereich von 0,5 μM bis 8,0 mM H₂O₂ wird eine Empfindlichkeit von 360 μA mM⁻¹ cm⁻² für die geschlossenen Au Nanoröhren aus **Abschnitt 2.5.1.1** bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Empfindlichkeit des Sensors abhängig von der Morphologie der Au Nanoröhren ist. Die homogenen Au Nanoröhren besitzen durch ihre geschlossene Wandstruktur eine geringere elektrokatalytische aktive Oberfläche, sodass die Empfindlichkeit des Sensors sinkt. Mit zunehmender Porosität der Wandstruktur steigt die Empfindlichkeit des Sensors. Das LOD der Konzentration beträgt für ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3σ 8,2 μM H₂O₂ für die geschlossenen Au Nanoröhren und 2,3 μM H₂O₂ für die porösen Au Nanoröhren. Im Vergleich zu den Au Nanoröhren ergibt sich für die Empfindlichkeit der kommerziell erhältlichen Au Nanopartikel ein Wert von 210 μA mM⁻¹ cm⁻² und ein LOD von 8,4 μM H₂O₂.

Die Ansprechzeit der Katalysatorsysteme wird bestimmt in dem die Zeit ermittelt wird, die nötig ist um 95% des neuen stationären Stromzustandes wieder zu erreichen. In **Abbildung 2.41 (B)** ist das Erreichen eines stationären Stromzustandes nach der Zugabe von H₂O₂ bei einer Konzentration von 0,67 mM H₂O₂ dargestellt. Zur Bestimmung der Ansprechzeit wird der Mittelwert aus dieser und den vier folgenden H₂O₂-Zugaben berechnet. Die Bestimmung der Ansprechzeit erfolgt analog für alle Katalysatorsysteme ab dieser Konzentration. Daraus ergeben sich folgende Ansprechzeiten: 3,6 s für die porösen Au Nanoröhren (vgl. **Abschnitt 2.5.1.1**), 5,5 s für die geschlossenen Au Nanoröhren (vgl. **Abschnitt 2.5.1.1**) und 7,8 s für die kommerziell erhältlichen Au Nanopartikel.

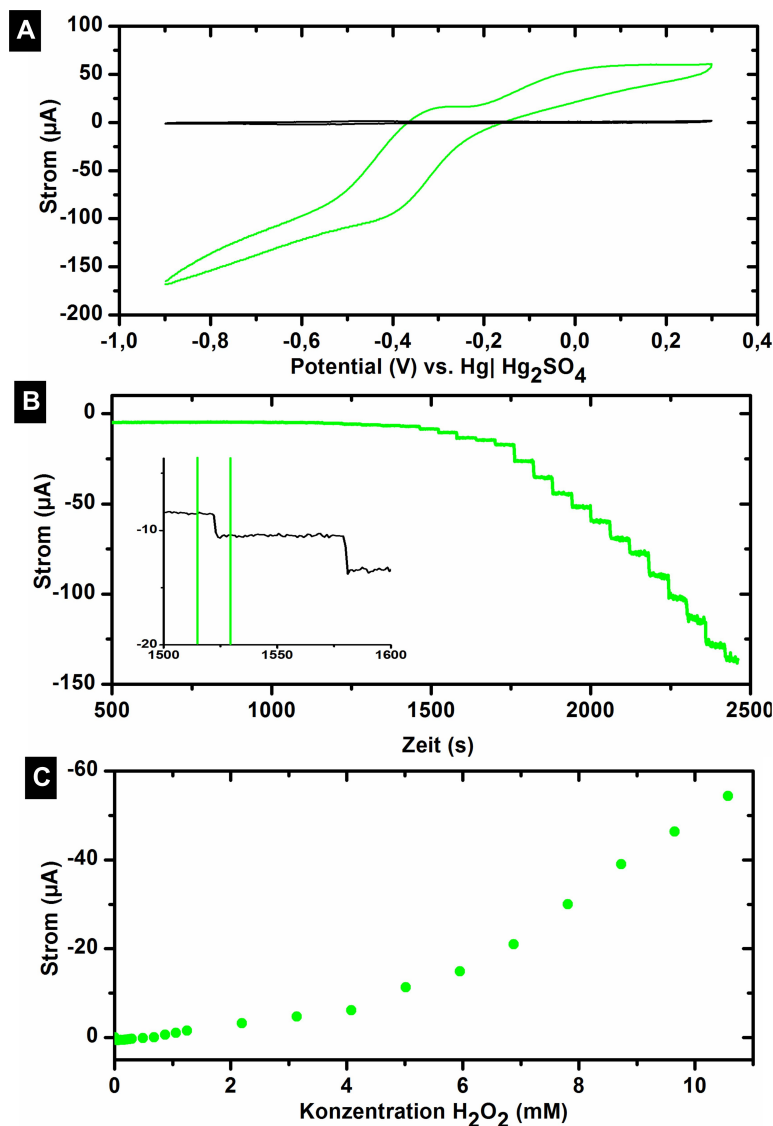


Abbildung 2.42: Elektrochemische Charakterisierung der grünen Au Nanoröhren; (A) Cyclovoltammetrie in 10 mM H₂O₂ in PBS 7,0; **grün** grüne Au Nanoröhren; **violett** Referenzmessung aller Katalysatoren in reinem PBS 7,0; (B) Amperometrische Messung: Auftragung Strom gegen die Zeit; **grün** grüne Au Nanoröhren; *Inset* Ausgewählter Bereich zur Bestimmung der Ansprechzeit der Katalysatoren; (C) lineare Auftragung des Stroms gegen die Konzentration; **grün** grüne Au Nanoröhren

Im Vergleich zu den gezeigten Ergebnissen werden die grünen Au Nanoröhren aus **Abschnitt 2.5.1.3** ebenfalls in der H₂O₂ Sensorik getestet. Die Betrachtung der Strukturen zeigt, dass deren Morphologie sich zwischen den aus **Abschnitt 2.5.1.1** eingliedert. Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Sensitivität des Katalysators im Bereich zwischen den der porösen und der geschlossenen Au Nanoröhren liegt.

Die Au Nanoröhren, die auf einem kompletten grünen Reaktionsweg erhalten wurden, besitzen eine Empfindlichkeit von $460 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ im Konzentrationsbereich von $0,5 \mu\text{M}$ bis $6,9 \text{ mM}$ H₂O₂ mit einer Ansprechzeit von $2,7 \text{ s}$ und einem LOD von $15,7 \mu\text{M}$ H₂O₂. Die Eigenschaften des Sensors werden aus den elektrochemischen Messungen der in **Abbildung 2.42** gezeigten Graphen erhalten.

Die nachfolgende **Tabelle 2.6** fasst die bestimmten Charakteristika der einzelnen Katalysatorsysteme zusammen.

Tabelle 2.6: Charakteristika der getesteten Au Nanostrukturen in der Wasserstoffperoxid Sensorik.

Katalysator	Empfindlichkeit ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	Ansprechzeit (s)	LOD (μM)
poröse Au NTs	770	3,6	2,3
grüne Au NTs	460	2,7	15,7
geschlossene Au NTs	360	5,5	8,2
Au NPs	210	7,8	8,4

Die dargestellten Charakteristika der Katalysatorsysteme verdeutlichen deren Eignung als H_2O_2 Sensor. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass durch die geringe Porosität der grünen Au Nanoröhren die katalytische Leistung zwischen den der geschlossenen und porösen Au Nanoröhren eingereiht werden kann. Auffällig ist die einsetzende Sättigung der katalytischen Aktivität von 6,9 mM und das ermittelte LOD, da dieses geringer ist als bei den beiden anderen Katalysatoren.

Aus den erhaltenen Ergebnissen wird die Theorie der Literatur bestätigt: poröse Nanoröhren besitzen eine höher Oberfläche, die den Massentransport des Analyts steigern. Poröse Strukturen erleichtern die Diffusion des Analyten zur Katalysatoroberfläche und führen zu einer schnelleren Anpassung des stationären Stroms bei einer Konzentrationsänderung. Die Erklärung für die schnelle Ansprechzeit der Au Nanoröhren folgt aus deren Struktur: je geschlossener die Struktur der Nanoröhren, desto geringer ist die Leistung des Sensors. Durch die Verringerung der Abscheidungszeit ist es möglich, unter gleichen Bedingungen Nanoröhren mit einer größeren Porosität und höheren katalytischen Leistungen zu synthetisieren.

Neben den guten Sensoreigenschaften besitzen Au Nanoröhren eine gute Langzeitstabilität in dieser Anwendung. Nach einer Lagerung von zwei Wochen ergeben die Resultate einer erneuten Messung eine 91%-ige Leistung gegenüber der Ausgangsmessung. Dieses Ergebnis ist vergleichbar zu anderen Katalysatoren, deren Langzeitstabilität getestet wurden. [124, 121, 195]

Der Vergleich auf 1D Nanostruktur basierten Sensoren in der Literatur zeigt, dass die getesteten grünen Au Nanoröhren eine sehr gute katalytische Leistung aufweisen. Normalerweise dienen enzymbasierte Sensoren als Katalysatorsystem für die Umsetzung von H_2O_2 (vgl. **Abschnitt 2.4.3**). Liu *et al.* modifizierten Au Nanopartikel mit Meerrettichperoxidase und immobilisierten diese auf TiO_2 Nanoröhren (AuNPs/MP/TiO_2) für den Einsatz als Sensor. Die Empfindlichkeit des Sensors beträgt $64 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (PBS 7,0, -0,2 V vs. Ag|AgCl). [196] Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass trotz Modifizierung mit Peroxidase keine hohe Selektivität für die Reduktion von H_2O_2 erreicht werden kann.

Als weitere Katalysatoren stellen Au Nanostäbe eine Alternative dar. Der Durchmesser, die Länge und die Dichte der Nanostäbe sind vergleichbar mit Au Nanoröhren. Jedoch zeigten die Arbeiten von Xu *et al.*, dass Au Nanostäbe eine geringere Empfindlichkeit ($45,86 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$, -0,1 V vs. Ag|AgCl) als die kommerziell getesteten Au Nanopartikel besitzen. [124] Der Nachteil dieser Katalysatoren ist die geschlossene innere Oberfläche, die nicht zur Umsetzung des Analyten genutzt werden kann.

Die Vergrößerung der Oberfläche durch die Nutzung von Au Nanoröhren steigert die Leistung des Sensors. In der Arbeit von Delveaux *et al.* werden Au Nanoröhren, die auf der Basis konventioneller stromlosen Metallabscheidung in ionenbestrahlten und geätzten Polycarbonat Membranen hergestellt wurden, vorgestellt. [103] Die gewählte Porendichte der verwendeten $20 \mu\text{m}$ Polymermatrix betrug 10^8cm^{-2} . Die Ergebnisse von Devleaux *et al.* ergeben, dass enzym-modifizierte Au Nanoröhren (AuNTs/E) eine oberflächenspezifische Empfindlichkeit von $250 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (PBS mit Hydroquinon, -0,2 V vs. Ag|AgCl) besitzen. [103] Im Vergleich zu den enzym-modifizierten Au Nanoröhren stehen die enzym-freien Au Nanoröhren mit einer Empfindlichkeit von $210 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (PBS 7,0, -0,2 V vs. Ag|AgCl).

Die Nanoröhren weisen erheblich höhere Leistungen auf als die enzym-freien Au Nanoröhren von Delveaux *et al.*. Dieses Resultat lässt sich dadurch erklären, dass bei der elektrochemischen Untersuchung von Delveaux *et al.* die Au Nanoröhren noch in der Polymermatrix eingebettet waren. Dadurch stehen nur die Poren des Katalysators für die Reaktion zur Verfügung, wodurch die katalytische Oberfläche eher nur zu 50% oder weniger genutzt werden kann. Ein weiterer Faktor, der mit in die Betrachtung einbezogen werden muss, ist dass das verwendete Polymertemplat nur eine Länge von $20 \mu\text{m}$ besitzt. Diese Betrachtungen erklärt, weshalb die homogenen Au Nanoröhren dieser Arbeit eine bessere katalytische Aktivität und eine höhere Empfindlichkeit aufweisen.

Die vorgestellten Literaturergebnisse sind mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen vergleichbar. Die Steigerung der katalytischen Aktivität wird durch die Wahl der Nanostruktur bestimmt. Nanopartikel besitzen den Nachteil der geringen Oberfläche, die für die Reaktion zur Verfügung gestellt wird. Zur Übersicht sind die erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit und die beschriebenen Literaturergebnisse in **Tabelle 2.7** zusammengefasst.

Tabelle 2.7: Charakteristika von Au Nanostrukturen in der Wasserstoffperoxid Detektion.

Katalysator	Empfindlichkeit ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	Potential	Literatur
poröse Au NTs	770	-0,66 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
grüne Au NTs	460	-0,66 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
geschlossene Au NTs	360	-0,66 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
Au NPs	210	-0,66 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
Au NPs/MP/TiO ₂	64	-0,2 V vs. Ag AgCl	[196]
Au NWs	45,86	-0,1 V vs. Ag AgCl	[124]
Au NTs/E)	250	-0,2 V vs. Ag AgCl	[103]
Au NTs	210	-0,2 V vs. Ag AgCl	[103]

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass die grün synthetisierten Au Nanoröhren im Vergleich zu bisherigen Arbeiten eine genauso gute Leistungsfähigkeit als Sensor besitzen und keine zusätzliche Modifizierung mit Enzymen nötig ist. Die hier gezeigten Ergebnisse der Synthese (**Abschnitt 2.5.1**) und deren Eignung als Sensor verdeutlichen, dass die stromlose Metallabscheidung nicht nur gesundheits- und umweltfreundlicher gestaltet werden kann, sondern die Au Nanoröhren auch als Sensor eingesetzt werden können.

2.7.2 Grüne Palladium Nanostrukturen in der Ethanol Oxidation

Die Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität von Palladium zur Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure erfolgt mittels Cyclovoltammetrie. In **Abschnitt 2.4.2** wurden die ablaufenden Prozesse an der Katalysatoroberfläche vorgestellt. Anhand dessen werden drei verschiedene Katalysatorsysteme in der Ethanol Oxidation getestet: kommerziell erhältliche Pd Nanopartikel als Referenzkatalysatoren und zwei grüne Nanostrukturen, ein Pd Film (**Abbildung 2.43 (B)**) und Pd Nanoröhren (**Abbildung 2.43 (C)**).

In **Abbildung 2.43 (A)** sind die Cyclovoltammogramme der Proben in 0,5 M H_2SO_4 dargestellt. Diese zeigen die charakteristischen Teilreaktionen an der Katalysatoroberfläche; Wasserstoffadsorption, Oxidation von Palladium zum Palladiumoxid und anschließende Reduktion des Palladiumoxids zu elementarem Palladium. Auffällig ist die Verbreiterung des Palladiumoxidpeaks bei dem Referenzkatalysator. Zum Aufbringen der Pd Nanopartikel auf die Elektrode wird eine Nanopartikel Tinte hergestellt (vgl. **Abschnitt 6**), die als Zusätze Nafion und PVP beinhaltet. Diese Chemikalien beeinflussen die Reaktion durch die Wechselwirkung mit dem Elektrolyten und führen zu einer Aufweitung der Kurve in dem betrachteten Bereich von -0,6 V bis 0,85 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$.

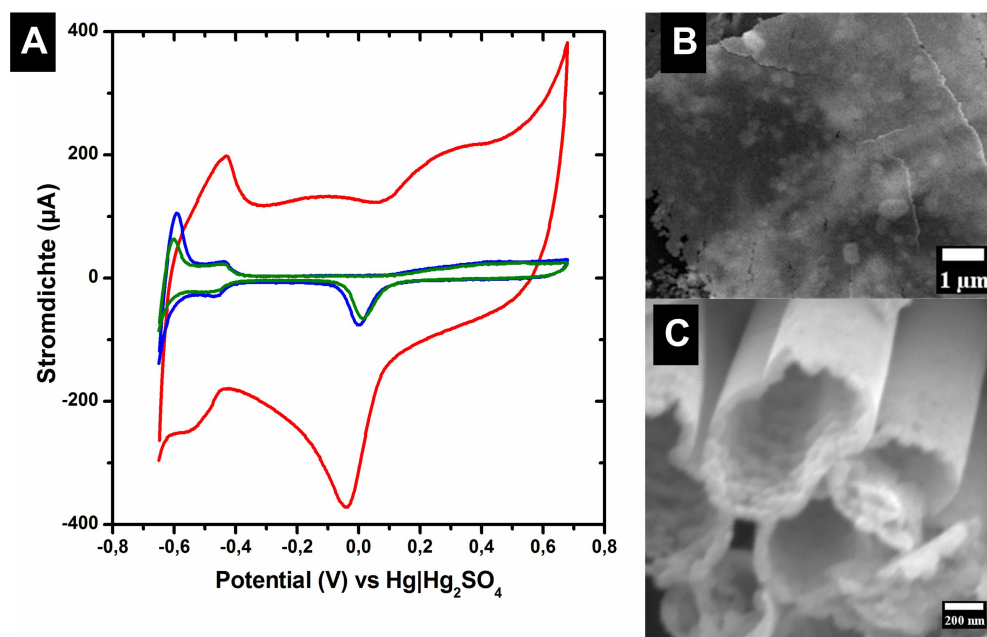


Abbildung 2.43: Elektrochemische Bestimmung der aktiven Oberfläche von Palladium Katalysatoren in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung; **(A)** Cyclovoltammogramme der untersuchten Pd Katalysatoren; **grün** grüne Pd NTs; **blau** Pd Film; **rot** Pd NPs, **(B)** REM Aufnahme des homogenen Pd Films, **(C)** REM Aufnahme der grünen Pd NTs.

Die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Katalysatoren erfolgt mit Hilfe von **Gleichung (2.14)** und des Konversionsfaktors von $405 \mu\text{C cm}^{-2}$. Die Verhältnisse der Integrale Q_s der elementspezifischen Reduktionspeaks und die daraus resultierenden aktiven Oberflächen der Katalysatoren sind in **Tabelle 2.8** zusammengefasst.

Tabelle 2.8: Charakteristische Werte für die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Palladium Katalysatoren.

Katalysator	Q_s (μC)	aktive Oberfläche (cm^{-2})
Pd Nanopartikel	959,4	2,37
Pd Film	115,7	0,29
Palladium Nanoröhren	106,3	0,26

Anhand der Bestimmung der katalytisch aktiven Oberfläche der Pd Katalysatoren können die Stromdichten, die bei einer chemischen Reaktion erhalten werden, auf diese bezogen werden.

Die Umsetzung von Ethanol zur Essigsäure durch einen Palladium Katalysator wird anhand von zwei Reaktionssystemen getestet. Als Elektrolyt wird in beiden Fällen 1 M KOH gewählt. Die Unterschiede der Reaktionssysteme umfassten die Wahl der Konzentration an Ethanol. Das erste Reaktionssystem beinhaltet 0,5 M EtOH und das zweite Reaktionssystem 1 M EtOH. Die resultierenden Cyclovoltammogramme im Bereich von 1,1 V und -0,3 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ für die Oxidation von Ethanol durch die drei unterschiedlichen Palladium Katalysatoren sind in **Abbildung 2.44** dargestellt.

Abbildung 2.44 (A) beinhaltet die Cyclovoltammogramme für das Reaktionssystem mit 0,5 M EtOH. In der Literatur (vgl. **Abschnitt 2.4.2**) wird beschrieben, dass zunächst Ethanol an die Oberfläche des Katalysators adsorbiert und zum Aldehyd (-0,6 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$) umgesetzt und anschließend dieses zur Essigsäure (-0,65 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$) oxidiert wird. Der Verlauf der blauen Kurve zeigt das Reaktionssystem mit dem Pd Film als Katalysator. Es wird weder das Aldehyd noch die Essigsäure gebildet. Bei der analysierten Pd Nanostruktur handelt es sich um einen homogenen und geschlossenen Metall Film (**Abbildung 2.43 (B)**). Dementsprechend bietet dieser nur eine geringe Anzahl an katalytisch aktiven Zentren für die wenigen Moleküle im Reaktionssystem. Die Erhöhung der Ethanol Konzentration im Reaktionssystem ermöglicht es geringe Mengen des Ethanols zu oxidieren (**Abbildung 2.44 (B)**), das durch eine Stromdichte von $0,51 \text{ mA cm}^{-2}$ widergespiegelt wird.

Im Vergleich zum Pd Film wird durch die Wahl von Pd Nanopartikeln als Katalysatoren eine höhere Umsetzung an Ethanol erreicht. Bei einer Konzentration von 0,5 M EtOH wird eine Stromdichte von $1,14 \text{ mA cm}^{-2}$ erhalten. Die Oxidationsmaxima der Reaktion sind um 0,05 V verschoben (**Abbildung 2.44**). Diese Abweichung ist auf die verwendeten Zusätze an Nafion und PVP zurück zuführen, die einen Einfluss auf die Reaktion haben. Die Pd Nanopartikel agglomerieren und verringern dadurch die Anzahl an katalytisch aktiven Zentren für die Oxidationsreaktion. Aus diesem Grund bewirkt eine Erhöhung der Konzentration an Ethanol im Reaktionssystem kaum eine Erhöhung der Stromdichte ($1,27 \text{ mA cm}^{-2}$ bei 1 M EtOH).

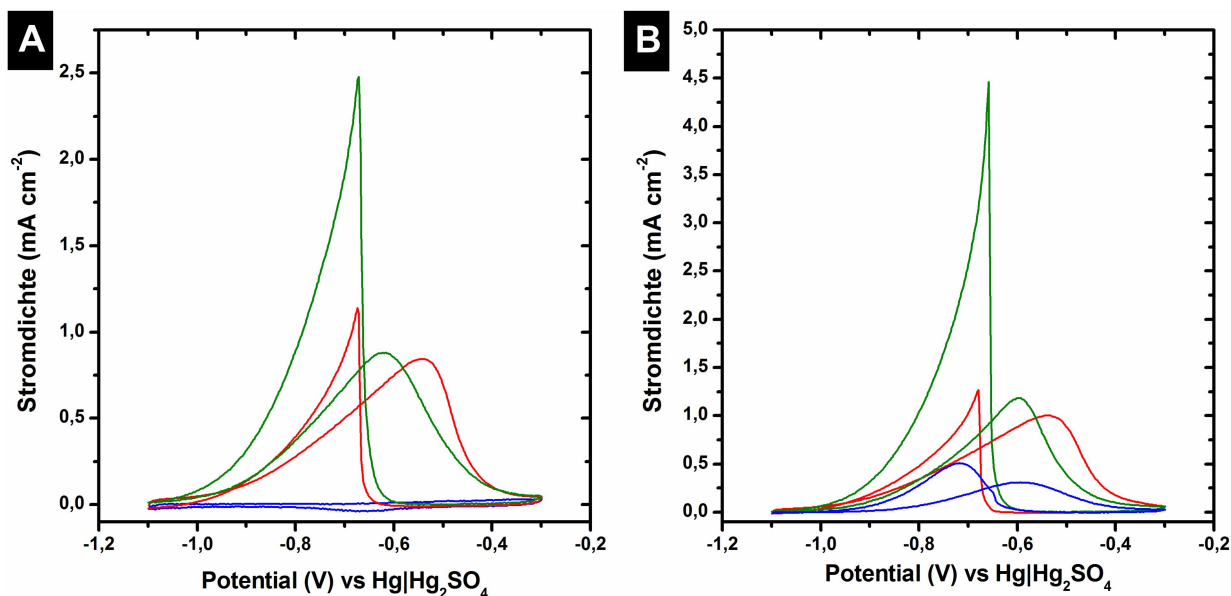


Abbildung 2.44: Ethanol Oxidation durch unterschiedliche Pd Katalysatoren; (A) Cyclovoltammogramme bei 0,5 M EtOH in 1 M KOH mit unterschiedlichen Pd Katalysatoren; **grün** grüne Pd NTs; **blau** Pd Film; **rot** Pd NPs, (B) Cyclovoltammogramme bei 1 M EtOH in 1 M KOH mit unterschiedlichen Pd Katalysatoren; **grün** grüne Pd NTs; **blau** Pd Film; **rot** Pd NPs.

Die Verwendung von Pd Nanoröhren als Katalysatoren für die Ethanol Oxidation bietet eine bessere Wahl als die zuvor getesteten Katalysatoren. An den Experimenten wird deutlich, dass eine Verdopplung der Konzentration an EtOH zu einer deutlichen Steigerung der Stromdichte führt. Dementsprechend folgt eine Steigerung von $2,48 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $4,46 \text{ mA cm}^{-2}$. In **Tabelle 2.9** sind die experimentell bestimmten Stromdichten der Pd Nanostrukturen zusammengefasst.

Tabelle 2.9: Erhaltene Stromdichten der Ethanol Oxidation bei $-0,65 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{SO}_4$ durch Palladium Katalysatoren.

Katalysator	Reaktionssystem	
	0,5 M EtOH in 1 M KOH	1 M EtOH in 1 M KOH
	Stromdichte (mA cm^{-2})	Stromdichte (mA cm^{-2})
Pd Nanopartikel	1,14	1,27
Pd Film	0,003	0,51
Pd Nanoröhren	2,48	4,46

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die grün synthetisierten Pd Nanoröhren eine geringe elektrokatalytische Aktivität besitzen. Alle Vergleiche aus der Literatur verwenden 1 M KOH als Elektrolyten und eine Konzentration von 1 M EtOH.

Hu *et al.* testeten drei unterschiedliche Pd Katalysatorsysteme in der Ethanol Oxidation. [197] Zum einen wurden Pd Nanopartikel alleine und mobilisiert auf Kohlenstoff (Pd/C) untersucht. Des Weiteren bieten hohle Kohlenstoff Kugeln durch ihre Mikroporen und Nanokanäle eine große Oberfläche als Trägermaterial von Pd Nanopartikeln (Pd/HCS).

Die Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure ist durch den Oxidationspeak bei -0,1 V vs. Hg|HgO erkennbar. Die Pd Nanopartikel haben eine sehr geringe katalytische Aktivität und sind vergleichbar mit den kommerziellen Pd Nanopartikeln dieser Arbeit. Die Mobilisierung der Pd Nanopartikel auf Kohlenstoff führt zu einer Erhöhung der Stromdichte auf 20 mA cm^{-2} . Die Pd Nanopartikel, die mit den hohlen Kohlenstoff Sphären kombiniert wurden, besitzen die größte katalytische Aktivität von 90 mA cm^{-2} . Die Arbeit von Xing *et al.* zeigt, dass auch Pd Nanofilme für die Ethanol Oxidation eingesetzt werden können, sofern sie eine poröse Struktur besitzen. [198] Bei -0,25 V vs. Ag|AgCl ist die Oxidation von Ethanol zu Essigsäure mit einer resultierenden Stromdichte von 140 mA cm^{-2} erkennbar.

Ein Fortschritt in der grünen Synthese von Pd Nanopartikel auf reduziertem Graphitoxid (RGO-PdNPs) für die Ethanol Oxidation zeigten Nagaraju *et al.*. [199] Der Oxidationspeak von Ethanol zur Essigsäure ist bei -0,3 V vs. Ag|AgCl erkennbar und liefert eine Stromdichte von 65 mA cm^{-2} .

In **Tabelle 2.10** sind die experimentell erhaltenen Stromdichten der getesteten Pd Nanostrukturen und die Vergleiche aus der Literatur zusammengefasst.

Tabelle 2.10: Charakteristika der Pd Nanostrukturen in der Ethanol Oxidation.

Katalysator	Synthese	Stromdichte (mA cm^{-2})	Potential	Literatur
Pd Film	grün	0,51	-0,65 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
Pd NTs	grün	4,46	-0,65 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
RGO-PdNPs	grün	65	-0,3 V vs. Ag AgCl	[199]
Pd NPs	kommerziell	1,27	-0,65 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
Pd NPs	konventionell	2	-0,1 V vs. Hg HgO	[197]
Pd NPs/C	konventionell	20	-0,1 V vs. Hg HgO	[197]
Pd NPs/HCS	konventionell	90	-0,1 V vs. Hg HgO	[197]
Pd Film	konventionell	140	-0,25 V vs. Ag AgCl	[198]

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Leistung der grünen Pd Nanoröhren sehr gering und ausbaufähig ist. Aufgrund der geschlossenen Wandstruktur der Pd Nanoröhren ist die katalytische aktive Oberfläche im Vergleich zu porösen Metall Nanoröhren gering (vgl. **Abschnitt 2.7.1**). Des Weiteren beschränkt sich die Länge der Pd Nanoröhren auf $10 \mu\text{m}$. Die komplette Länge des Polymer Templats wird in der Synthese nicht ausgenutzt. Die Erhöhung der Aktivierungsschritte in der Vorbehandlung führt zur weiteren Anreicherung an Ag Keimen innerhalb der geätzten Ionenspuren und könnte zur Stabilität der entstehenden Pd Nanoröhren beitragen, sodass diese nicht in der Mitte auseinander brechen. Dies bestätigt auch das Ergebnis von Xing *et al.* [198], deren poröser Pd Nanofilm eine sehr hohe Stromdichte (140 mA cm^{-2}) liefert. Eine poröse Morphologie der Pd Nanoröhren kann durch das Herabsetzen der Reaktionszeit erzielt werden.

Die Ergebnisse der Literatur zeigen, dass reine Pd Nanopartikel eine sehr geringe Aktivität für diese Reaktion besitzen. Das Aufbringen der Pd Nanopartikel auf Trägermaterialien verhindert die Agglomeration der Teilchen und bietet

eine größere aktive Oberfläche für die Reaktion. Ein weiteres positives Ergebnis zeigen die grünen Pd Nanopartikel auf reduziertem Graphitoxid von Nagaraju *et al.* [199] Deren Ergebnis reiht sich zwischen den konventionell hergestellten Pd Nanopartikeln ein und demonstriert, dass mit einfachen und umweltfreundlichen Chemikalien effiziente Katalysatoren für diese Reaktion synthetisiert werden können.

2.7.3 Grüne Platin Nanostrukturen in der Methanol Oxidation

Die grünen Pt Nanoröhren (vgl. **Abschnitt 2.5.3**) werden in der Methanol Oxidation getestet. Die Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität von Platins erfolgt analog, wie in **Abschnitt 2.4.2** beschrieben wurde. In dieser Messreihe werden die in **Abschnitt 2.5.3** vorgestellten Pt Nanoröhren mit kommerziellen Pt Nanopartikeln verglichen.

In **Abbildung 2.45 (A)** sind die Cyclovoltammogramme der Proben in 0,5 M H_2SO_4 gezeigt. Die Cyclovoltammogramme zeigen die charakteristischen Teilreaktionen an der Katalysatoroberfläche; Wasserstoffadsorption, Oxidation von Platin zum Platinoxid und anschließende Reduktion des Platinoxids zu elementarem Platin.

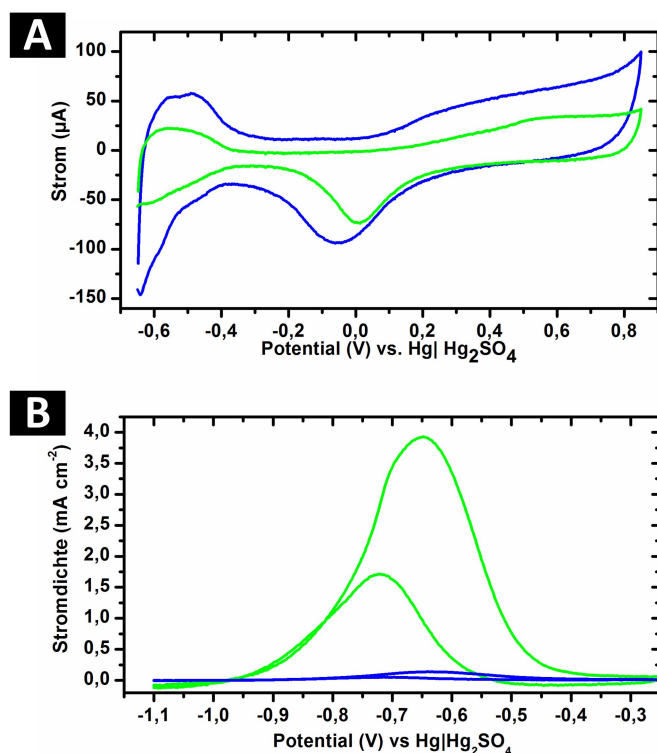


Abbildung 2.45: (A) Elektrochemische Bestimmung der aktiven Oberfläche von Pt Katalysatoren in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung; Cyclovoltammogramme der untersuchten Pt Katalysatoren zur Bestimmung der aktiven Oberfläche; grün grüne Pt NTs; blau Pt NPs; (B) Methanol Oxidation durch unterschiedliche Pt Katalysatoren; Cyclovoltammogramme bei 1 M MeOH in 1 M KOH mit unterschiedlichen Pt Katalysatoren; grün grüne Pt NTs; blau Pt NPs.

Zum Aufbringen der Pt Nanopartikel auf die Elektrode wird eine Nanopartikel Tinte hergestellt (vgl. **Abschnitt 6.3**), die als Zusätze Nafion und PVP beinhaltet. Diese Chemikalien beeinflussen die Reaktion durch die Wechselwirkung mit dem Elektrolyten und führen zu einer Aufweitung der Kurve in dem Bereich von -0,6 V bis 0,85 V vs Hg|Hg₂SO₄ (**Abbildung 2.45 (A)**).

Die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Katalysatoren erfolgt mit Hilfe von **Gleichung (2.14)** und des Konversionsfaktors von 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ für die Wasserstoffadsorption. Die Verhältnisse der Integrale Q_s der elementspezifischen Reduktionspeaks und die daraus resultierenden aktiven Oberflächen der Katalysatoren sind in **Tabelle 2.11** zusammengefasst.

Tabelle 2.11: Charakteristische Werte für die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Platin Katalysatoren.

Katalysator	Q_s (μC)	aktive Oberfläche (cm^{-2})
Pt Nanopartikel	168,5	0,802
Pt Nanoröhren	93,5	0,445

Die Umsetzung von Methanol zur Ameisensäure durch einen Platin Katalysator erfolgt in 1 M KOH Lösung als Elektrolyt und einer MeOH Konzentration von 1 M. Die resultierenden Cyclovoltammogramme im Bereich von -1,1 V und -0,25 V vs. Hg|Hg₂SO₄ für die Oxidation von Methanol sind in **Abbildung 2.45 (B)** dargestellt. Die erhaltenen Ströme werden auf die Fläche des jeweiligen Katalysators normiert.

Die Verläufe der Cyclovoltammogramme gleichen dem erwarteten Verlauf, der in der Literatur beschrieben wird (vgl. **Abschnitt 2.4.2**). Im ersten Schritt adsorbiert das Methanol an der Oberfläche des Platin Katalysators und wird zum Aldehyd (-0,7 V vs. Hg|Hg₂SO₄) umgesetzt, um im zweiten Schritt zur Ameisensäure (-0,65 V vs. Hg|Hg₂SO₄) weiter oxidiert zu werden.

Die kommerziellen Pt Nanopartikel zeigen eine sehr geringe Stromdichte für die Methanol Oxidation. Die Stromdichte für die Umsetzung zur Ameisensäure beträgt 0,13 mA cm^{-2} . Im Gegensatz dazu weisen die Pt Nanoröhren eine Stromdichte von 1,7 mA cm^{-2} für die Aldehydbildung und 3,9 mA cm^{-2} für die Ameisensäurebildung auf. Nanoröhren besitzen durch ihre Geometrie eine größere Reaktionsoberfläche, was die größere Stromdichte der Pt Nanoröhren gegenüber den Pt Nanopartikel erklärt. Zusätzlich müssen die verwendeten Chemikalien (Nafion und PVP) mit in die Betrachtung einbezogen werden. Die zugesetzten Chemikalien bewirken das Agglomerieren der Pt Nanopartikel, das eine Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche zur Folge hat.

Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, dass Pt Nanoröhren eine höhere Aktivität in der Methanol Oxidation besitzen als kommerzielle Pt Nanopartikel. Der Vergleich mit Pt Nanostrukturen aus der Literatur bestätigt dieses Ergebnis. Zusätzlich stellt sich heraus, dass die grünen Pt Nanoröhren sehr schwache Katalysatoren für diese Anwendung sind.

Die experimentellen Ergebnisse werden mit Pt Katalysatoren aus der Literatur verglichen, in denen als Elektrolyt 1 M KOH mit einer 1 M MeOH Konzentration gewählt wurde.

Dutta *et al.* testeten Pt Nanoketten (NCs), Nanopartikel und Nanoblumen (NFs) in der Methanol Oxidation. Als Ver-

gleich dient kommerziell erhältlicher platingeträgerter Kohlenstoff. [200] Die Umsetzung von Methanol zur Ameisensäure ist durch den Oxidationspeak bei -0,13 V vs. Ag|AgCl erkennbar. Die Pt Nanoketten haben mit $203,8 \text{ mA cm}^{-2}$ eine sehr hohe katalytische Aktivität, wohingegen die Pt Nanopartikel in den Bereich der grünen Pt Nanoröhren mit $13,8 \text{ mA cm}^{-2}$ fallen. [200] Polykristallines Platin hingegen zeigt eine katalytische Aktivität von $9,5 \text{ mA cm}^{-2}$ bei -0,13 V vs. Ag|AgCl. [201] Konventionell hergestellte Pt Nanoröhren besitzen eine Aktivität von 115 mA cm^{-2} bei -0,1 V vs. SCE. [202] Die Betrachtung der Morphologien der konventionellen Pt Nanoröhren zeigt, dass diese eine eher poröse Wandstruktur besitzen. Die grünen Pt Nanoröhren weisen eine geschlossene Wandstruktur auf. Aus den vorherigen elektrochemischen Untersuchungen ist bekannt, dass eine geschlossene Wandstruktur eine geringe aktive Oberfläche für Reaktionen zur Verfügung stellt. Dies erklärt die geringe katalytische Aktivität der grünen Pt Nanoröhren. Gleichzeitig zeigen die konventionell hergestellten Pt Nanoröhren, dass diese Tendenz nicht für alle Pt Katalysatoren gilt. In **Tabelle 2.12** sind die experimentell erhaltenen Stromdichten der getesteten Pt Nanostrukturen und die Vergleiche aus der Literatur zusammengefasst.

Tabelle 2.12: Charakteristika der Pt Nanostrukturen in der Methanol Oxidation.

Katalysator	Stromdichte (mA cm^{-2})	Potential	Literatur
Pt NTs	3,91	-0,65 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
Pt NPs/C	0,13	-0,65 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄	
Pt NCs	203,8	-0,13 V vs. Ag AgCl	[200]
Pt NPs	13,8	-0,13 V vs. Ag AgCl	[200]
Pt NFs	142,6	-0,13 V vs. Ag AgCl	[200]
Pt/C	40,4	-0,13 V vs. Ag AgCl	[200]
Polykristallines Pt	9,5	-0,13 V vs. Ag AgCl	[201]
Pt NTs	115	-0,1 V vs. SCE	[202]

Anhand der Ergebnisse und der Vergleich mit der Literatur ergibt sich, dass die grünen Pt Nanoröhren mit einer geschlossenen Wandstruktur sich nicht für die Anwendung in der Methanol Oxidation eignen. Vielmehr wäre eine poröse Wandstruktur der Pt Nanoröhren von Vorteil, wie die Arbeit von Bi *et al.* zeigt. [202] Diese Beobachtung deckt sich auch mit den erhaltenen Ergebnissen von anderen Metall Nanostrukturen in der Sensorik (vgl. **Abschnitt 2.7.1**). Die porösen Pt Nanoröhren können über eine kürzere Abscheidungszeit erzielt werden. Deren Leistung kann anschließend in der Methanol Oxidation getestet werden. Die hier erhaltenen Stromdichte bei der Methanol Oxidation mittels grüner Pt Nanoröhren liegen im Bereich von kommerziell erhältlichen Pt Katalysatoren. Zwar ist deren Leistung nicht höher, dennoch sind diese eine umweltfreundliche Alternative zu konventionell hergestellten Pt Nanopartikeln.

3 Glucose Sensoren

3.1 Nutzung von Glucose Sensoren in der Behandlung von Diabetes

Diabetes mellitus gehört zu den Stoffwechselerkrankungen, die durch die Erhöhung der Blutzuckerkonzentration geprägt ist. Weltweit wächst die Zahl der an Diabetes erkrankten Menschen. Der Prozentsatz ist bei älteren Menschen größer als bei jüngeren. Bei dieser Altersklasse handelt es sich meistens um den sogenannten Typ-2-Diabetes. Dieser basiert auf einer genetischen Veranlagung und umweltbedingten Faktoren, wie z.B. Bewegungsmangel und Fehlernährung, die zu Übergewicht führen. Bei diesem Typ wird eine verminderte Insulinausschüttung beobachtet. [203, 204] Im Gegensatz dazu steht der Typ-1-Diabetes, der durch eine autoimmune Zerstörung der Insulin produzierenden Zellen verursacht wird. Diabetes Typ-1 wird schon im Kindes- bzw. Jugendalter festgestellt. [203, 204]

Diabetiker gehören der Gruppe an, die mit einem erhöhten Risiko gesundheitlicher Komplikationen während ihres Leben rechnen müssen. Die Komplikationen beinhalten schwere Unterzuckerungen, Herzkomplikationen, diabetische Augenkrankungen, diabetisches Nierenleiden oder Nierenerkrankungen und Amputationen. Alle genannten Komplikationen hängen mit der Blutzuckerkonzentration zusammen. Aus diesem Grund steht eine direkte und regelmäßige Patientenüberwachung, sowie deren Blutzuckerkonzentrationsbestimmung im Vordergrund. Die eigenständige Kontrolle der Blutzuckerkonzentration gestaltet sich meist als schwierig. [203, 204]

Zur Detektion von Glucose eignen sich Biosensoren. Diese Klasse der Sensoren unterscheidet sich zu chemischen Sensoren durch ihr zusätzliches biologisches Erkennungselement. Die derzeit eingesetzten Glucose Sensoren basieren auf Enzymelektroden. Strukturell gehören die Enzyme der Klasse der Makromoleküle an, da nahezu jedes Enzym sich aus vielen Aminosäure Bausteinen zusammensetzt und in seiner Gesamtheit ein Protein bildet. Die herausragende Eigenschaft dieser Stoffklasse sind ihre katalytischen Eigenschaften.[157] Die Vielzahl funktioneller Gruppen in ihrem Gebilde ermöglicht die vollständige Ausnutzung unterschiedlicher intermolekularer Kräfte. Dieser Vorteil führt zu einer Orientierung der Substrate, sodass das Lösen und Knüpfen von chemischen Bindungen problemlos durch das Enzym stattfinden kann. Die Umsetzung der Substrate erfolgt am sogenannten aktiven Zentrum, wo der Übergangszustand der Substrate selektiv stabilisiert wird. Die hohe Spezifität, bezogen auf eine einzige oder eine bestimmte Gruppe, sowie deren Fähigkeit Reaktionsverläufe zu bestimmen, ist die Stärke dieser Katalysatoren. [157]

Der erste enzymbasierte Sensor für die Detektion von Glucose entstand 1962 durch Clark und Lyons. [205] Aufbauend auf dessen Arbeiten brachten Updike und Hicks 1967 die Glucosidase in ein Gel ein und immobilisierten diese auf einer Sauerstoffelektrode. Mit Hilfe dieser Apparatur war die erste Messung der Glucosekonzentration in biologischen Medien möglich. In diesem System dient der Sauerstoff als Elektronenvermittler zwischen der Glucosidase und der Elektrodenoberfläche. In Anwesenheit von Sauerstoff wird Glucose über die Glucosidase zu Wasserstoffperoxid reduziert, dessen Konzentration detektiert wird. Die Entstehung von Wasserstoffperoxid und dessen Konzentrationsmessung ist proportional zur Glucosekonzentration in der Lösung. [206] Diese Art von Glucose Sensor wird auch als „Glucose Sensor der ersten Generation“ bezeichnet. [165] Seitdem haben sich die amperometrischen Glucose Sensoren Schritt für Schritt

weiterentwickelt. Die Sensoren erster Generation sind abhängig von der Sauerstoffkonzentration in der Umgebung und als Nebenreaktion kann es zur Wechselwirkung mit anderen redox-aktiven Stoffen in der Lösung kommen.

Die Limitierung durch den Sauerstoff kann durch die Verwendung eines Mediatoren umgangen werden. Dieser ermöglicht das Arbeiten in sauerstoffarmer Atmosphäre und erleichtert zusätzlich den Elektronentransfer zwischen Enzym und Elektrode. Als Mediatoren kommen Ferro/Ferricyanide, Hydrochinone oder Ferrocene zum Einsatz; sie prägen die zweite Generation der Glucose Sensoren. Der schnelle Elektronentransfer ermöglicht eine besser Sensitivität des Sensors, jedoch konkurrieren andere redox-aktive Stoffe mit dem Mediator. Die Eliminierung dieser Störfaktoren gelingt durch die Verwendung eines Sensors dritter Generation. In dessen Aufbau ist das Enzym direkt mit der Elektrode verbunden und ein direkter Elektronentransfer findet statt. Die Erkennung von Glucose im System wird in ein amperometrisches Signal umgewandelt. Die Glucosidase ist spezifisch für die Umsetzung von Glucose, sodass andere Substrate im System nicht umgesetzt werden und dadurch vernachlässigbar sind. [165]

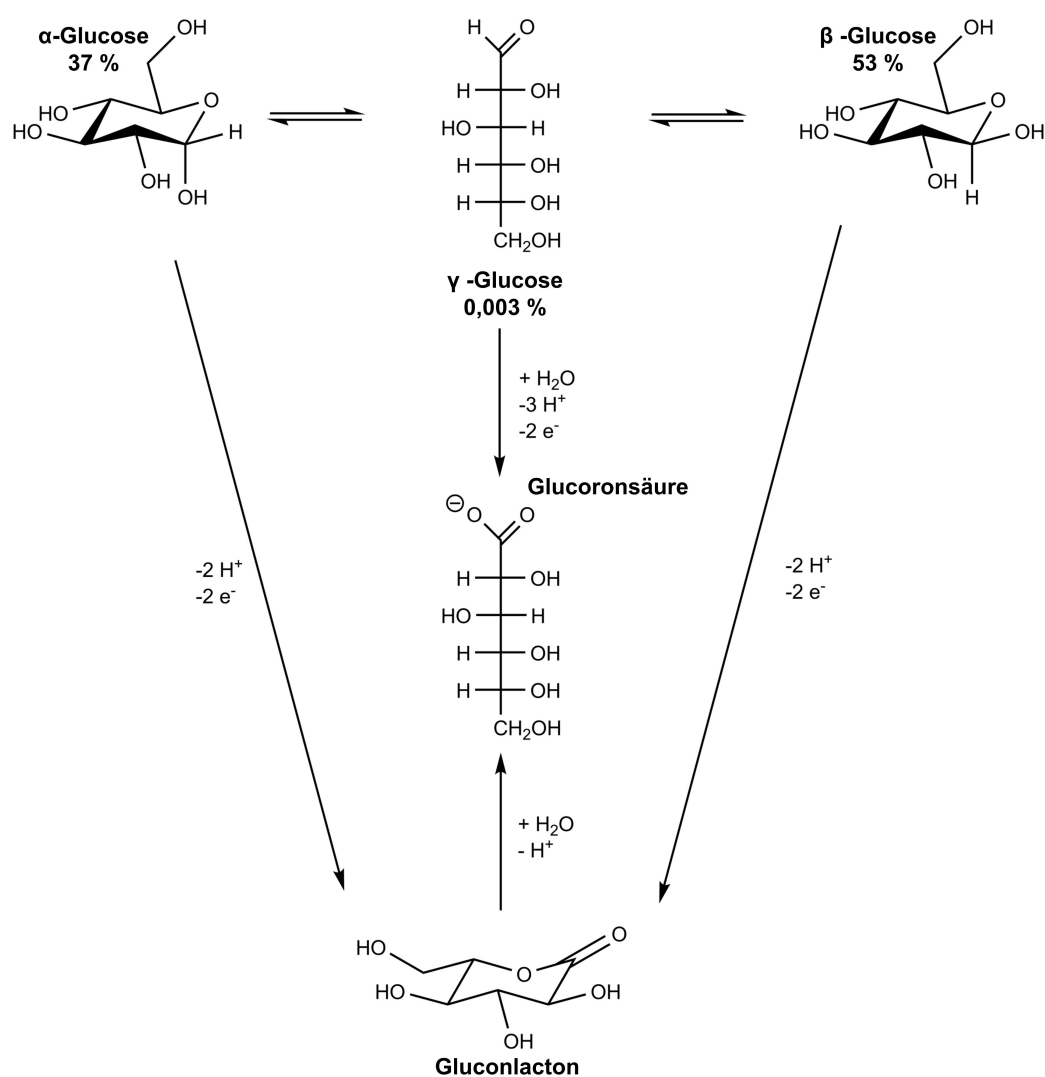


Abbildung 3.1: Chemische Umsetzung von Glucose zur Gluconsäure über die Zwischenstufe des Lactons.

Die Glucose Sensoren der dritten Generation besitzen die Fähigkeit geringe Glucosekonzentrationen in einer Flüssigkeit nachzuweisen. Der Nachteil des Sensors liegt in der Verwendung eines Enzyms. Zum einen besitzt ein Enzym eine begrenzte Lebensdauer. Im Gegensatz zu anderen Enzymen ist die Glucosidase ein sehr stabiles Enzym. Dennoch neigt es unter extremen Bedingungen zur Denaturierung. Die Denaturierung kann chemisch (durch ionische Detergentien) oder thermisch (oberhalb von 40 °C) bei der Herstellung der Sensoren, bei deren Lagerung oder sogar im Gebrauch erfolgen. Des Weiteren besitzt die Glucosidase nur in einem pH Bereich von 2 bis 8 eine erhöhte Aktivität zur Umsetzung von Glucose. Zum anderen wird beim Herstellungsprozess der Sensoren das Enzym in mehreren Schichten auf die Elektrode aufgebracht. Eine einzige Monolage reicht nicht aus um die gewünschte Sensitivität des Sensors zu erreichen. Die unterschiedlichen Oberflächenmorphologien, die dabei entstehen, verhindern die Reproduzierbarkeit. Ein weiterer Nachteil liegt in der Technik. Zwar verhindert das Enzym, dass andere redox-aktive Substanzen oder Sauerstoff umgesetzt werden, jedoch kann, auf Grund des angelegten Potentials, die Reduktion des Sauerstoffs bevorzugt stattfinden. Dementsprechend muss das Potential negativer als das der Sauerstoffreduktion sein, damit eine Glucose Oxidation erfolgen kann.

Die Entwicklung enzymfreier Sensoren würde die Nachteile der dritten Generation kompensieren. Das Produkt, das aus der Glucose Oxidation entsteht, wäre in diesem Falle nicht mehr Wasserstoffperoxid sondern die Gluconsäure bzw. Gluconlacton (**Abbildung 3.1**). [165] Die Schwierigkeit in der Umsetzung von Glucose zu Gluconsäure liegt zunächst in der Gleichgewichtsreaktion von Glucose in wässrigen Lösungen. In wässrigen Lösungen liegt Glucose sowohl in der α -Form als auch in der β -Form vor. Die Umwandlung von α -Glucose in β -Glucose erfolgt über deren Ringöffnung. Die reaktive Spezies dieser beiden anomeren Formen ist die β -Form, da für die Reaktion an der Katalysatoroberfläche das C₁-Atom entscheidend ist. In der α -Form der Glucose steht die Hydroxygruppe axial und bewirkt dadurch eine sterische Hinderung. Unabhängig von der Wahl des Katalysators ist das Wasserstoff-Atom am C₁-Atom entscheidend für die Adsorption auf der Katalysatoroberfläche. Der Elektronentransfer ermöglicht die Umsetzung zum Lacton, das durch die Desorption über die Ringöffnung zur Gluconsäure reagiert (**Abbildung 3.1**).

3.1.1 Platin als Glucose Sensor

Obwohl es sich bei Glucose um einen mehrfachen Alkohol handelt, der in der offenkettigen Form eine Carbonyl-Funktionalität aufweist, unterscheidet sich der elektrochemische Verlauf im Cyclovoltammogramm erheblich zu den Verläufen anderer Alkohole und Aldehyde (**Abschnitt 2.4.2**). Das Cyclovoltammogramm für die Glucose Oxidation kann in drei Bereiche eingeteilt werden: Wasserstoff-, Doppelschicht- und Platinoxidbereich.

Die Glucose Oxidation kann in zwei unterschiedlichen Medien stattfinden. Die Reaktion im neutralen Bereich zeigt die Ausbildung der drei Bereiche deutlich. Im Wasserstoffbereich kommt es zur Adsorption eines H-Atoms auf der Platinoberfläche (**Abbildung 3.3 (1)**). Das adsorbierte H-Atom tritt in Wechselwirkung mit der Hydroxyl-Gruppe des Glucose Moleküls an dessen C₁-Atom. Parallel dazu wechselwirkt ein weiteres Pt-Atom mit dem H-Atom am C₁-Atom (**Abbildung 3.3 (2)**). Anschließend findet ein H-Shift statt, der die Chemisorption zwischen dem C₁-Atom und dem Pt-Atom ermöglicht (**Abbildung 3.3 (3)**). Das H-Atom des C₁-Atoms wird auf ein anderes Pt-Atom übertragen. Der Elektronentransfer und der Abgang zweier H-Atome führt zur reaktiven Einheit am Sauerstoffatom (**Abbildung 3.3 (4)**), was zur Oxidation des adsorbierten Glucose Moleküls führt. Es entsteht als Produkt das Gluconlacton, das von der Oberfläche des Platins desorbiert (**Abbildung 3.3 (6)**), und durch die Ringöffnung die Gluconsäure. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die reaktive Spezies der Glucose an der Oberfläche verweilt und in einem späteren Durchlauf weiter reagiert (**Abbildung 3.3 (5)**).

In der Doppelschicht Region sinken die Ströme der Glucose Oxidation und es adsorbieren Anionen oder organische Substrate, wie das Gluconlacton. Da in dieser Region kein adsorbiertes H-Atom vorhanden ist, findet eine Chemisorption des Glucose Moleküls an die Platinoberfläche über das C₁-Atom (**Abbildung 3.3 (1)**) statt. Der Elektronentransfer führt zur Ausbildung der reaktiven Spezies und zur Oxidation der Glucose zum Gluconlacton (**Abbildung 3.3 (2) und (3)**). Dieses desorbiert von der Oberfläche des Platinkatalysators (**Abbildung 3.3 (4)**).

Die Adsorption von Wasserstoff entfällt bei der Oxidation von Glucose im alkalischen Milieu. Hier chemisorbiert die Glucose an das Platin direkt über eine Dehydrierung am C₁-Atom (**Abbildung 3.4 (2)**). In Abhängigkeit vom gewählten Potential sinkt bzw. steigt die Adsorptionsstärke des Intermediats an der Oberfläche. Unterhalb von 0,3 V vs. RHE ist die stärkste Adsorptionsbindung zu beobachten. Die C-O-C Bindung wird aufgespalten und die freie Carboxyl-Gruppe wechselwirkt mit der Platinoberfläche (**Abbildung 3.4 (3)**). Im Potentialbereich der Doppelschicht ist ein Abfall der Adsorptionsstärke erkennbar, da nur noch ein O-Atom der freien Carboxyl-Gruppe mit der Pt-Oberfläche wechselwirkt (**Abbildung 3.4 (4)**). Das Anlegen von positiveren Potentialen (höher 0,6 V vs. RHE) führt zur Bildung des Gluconlactons, das schwach an die Pt Oberfläche gebunden ist und durch Desorption in der alkalischen Lösung unter Ringöffnung zum Salz der Gluconsäure reagiert (**Abbildung 3.4 (5)**).

In physiologischen Flüssigkeiten sind viele Störfaktoren enthalten, die die Sensitivität und Aktivität von Katalysatoren herabsetzen können. Die katalytische Aktivität des Platins sinkt drastisch bei der Anwesenheit von Cl-Ionen in der Lösung, die in physiologischen Flüssigkeiten präsent sind. Die Vergiftung des Platins durch Aminosäuren, Harnstoff, Harnsäure und ähnlichen Biochemikalien ist ein großer Nachteil bei der Verwendung von Platin. Die organischen Moleküle besetzen die Oberfläche des Platins und hemmen bzw. inhibieren die Chemisorption der Glucose. Eine Verwendung des Platin Katalysators in Anwesenheit von Sauerstoff führt zu einer Vergiftung der Oberfläche.

Die Aktivität ohne Störfaktoren zur Umsetzung von Glucose sind jedoch sehr hoch. Die Kombination von Pt mit anderen Edelmetallen würde die Tendenz zu Vergiftung verringern und die Langzeitstabilität des Sensors steigern.

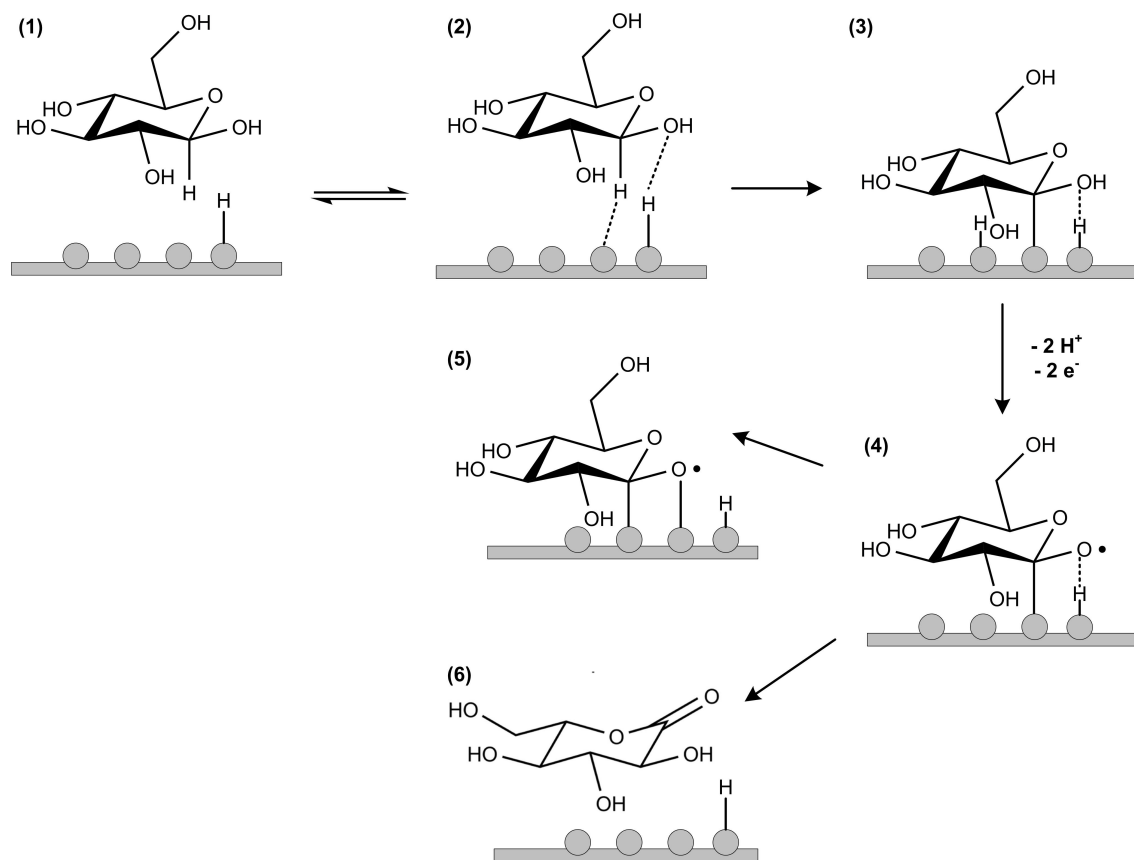


Abbildung 3.2: Glucose Oxidation an Platin in der Wasserstoffregion bei pH 7,5; **(1)** Adsorption des Glucose Moleküls an die Platinoberfläche über das H-Atoms; **(2)** Wechselwirkung des H-Atoms mit der Hydroxyl-Gruppe der Glucose; **(3)** Wasserstoff-Übertragung zwischen dem C₁-Atom der Glucose und einem Pt-Atom; **(4)** Entstehung der reaktiven Einheit über einen Elektronentransfer und Abspaltung zweier H-Atome; **(5)** Bindung der reaktiven Glucose Spezies an der Oberfläche des Platins; **(6)** Desorption des Gluconlactons.

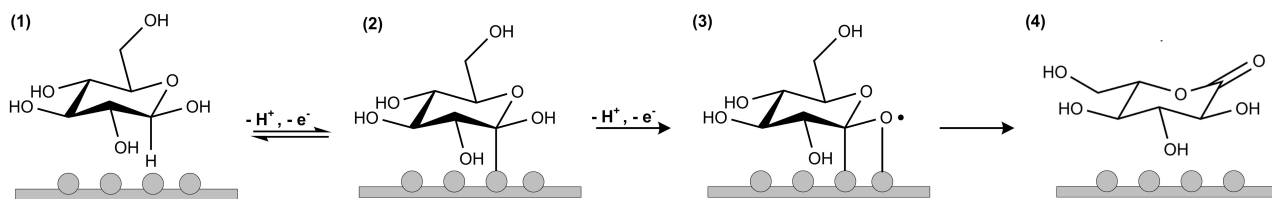


Abbildung 3.3: Glucose Oxidation an Platin in der Doppelschichtregion bei pH 7,5; **(1)** Chemisorption des Glucose Moleküls an die Platinoberfläche über das C₁-Atom; **(2)** Elektronentransfer zur Ausbildung der reaktiven Spezies; **(3)** Oxidation der Glucose zum Gluconlacton; **(4)** Desorption des Gluconlactons von der Oberfläche des Platinkatalysators.

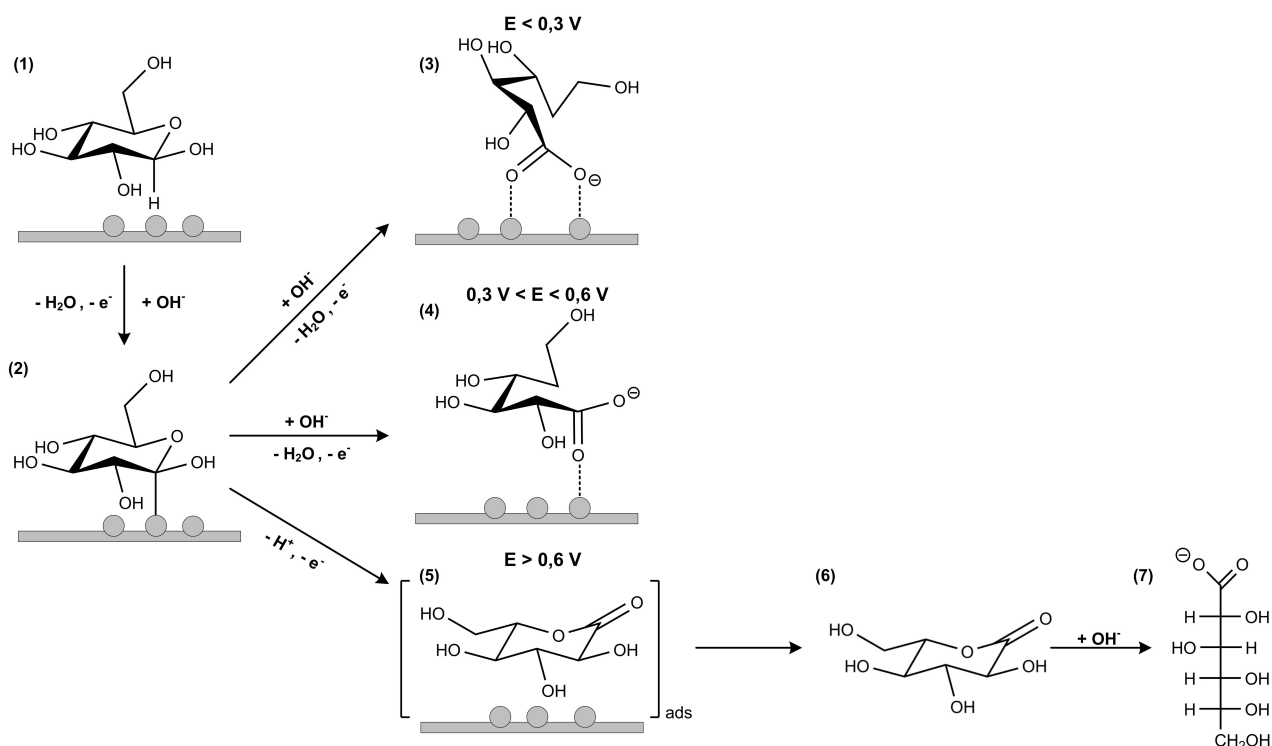


Abbildung 3.4: Glucose Oxidation an Platin im alkalischen Medium; **(1)** Abspaltung des H-Atoms am C₁-Atom der Glucose; **(2)** Chemisorption der Glucose an das Platin; **(3)** Aufspaltung der C-O-C Bindung bei Potentialen unterhalb von 0,3 V vs. RHE; **(4)** im Potentialbereich zwischen 0,3 V und 0,6 V vs. RHE findet eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff-Atom der freien Carboxyl-Gruppe und der Platinoberfläche statt; **(5)** oberhalb von 0,6 V vs RHE erfolgt die Reaktion zum Gluconlactons, dass anschließend von der Platinoberfläche desorbiert **(6)** und in die offenkettige Form übergeht **(7)**.

3.1.2 Palladium als Glucose Sensor

Die elektrokatalytischen Eigenschaften von Pd für die Oxidation von Glucose in alkalischen Medien wurden von Becerik *et al.* 1992 untersucht und der Mechanismus beschrieben. [207] Die Reaktion findet bei Potentialen oberhalb von $-0,7\text{ V}$ vs RHE statt. Zunächst adsorbiert ein Glucose Molekül auf der Pd Oberfläche, wobei ein H-Shift erfolgt. Die Glucose bindet über das C₁-Atom an das Pd (**Abbildung 3.5 (1)**). Im weiteren Verlauf der Reaktion desorbiert der Wasserstoff von der Pd Oberfläche und ein Elektronentransfer findet statt (**Abbildung 3.5 (2)**). Die in der Lösung enthaltenen Hydroxid-Ionen adsorbieren an der Oberfläche des Palladiums und oxidieren das Glucose Molekül zu Gluconsäure, die von der Oberfläche desorbiert (**Abbildung 3.5 (3)**).

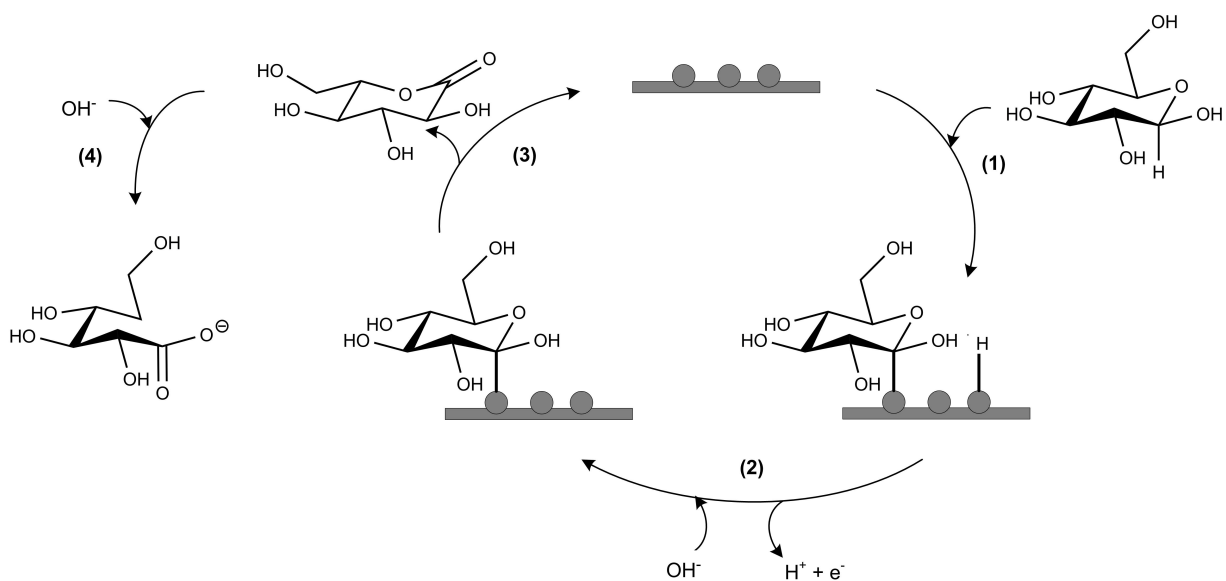


Abbildung 3.5: Glucose Oxidation an Pd im alkalischen Medium; (1) Übertragung des H-Atoms an das Pd; (2) Chemisorption des Glucose Moleküls an die Palladiumoberfläche und Abgabe des H-Atoms an das Medium; (3) Reaktion zum Gluconlacton, Desorption von der Oberfläche und Öffnung des Ringes (4).

Die Nachteile von Pd als Katalysator von Glucose sind analog zu denen von Pt. Zwar ist die Tendenz zur Vergiftung durch organische Moleküle oder Sauerstoff geringer, jedoch reicht diese aus, um den Großteil der katalytischen Aktivität einzuschränken. Aus diesem Grund werden meist Legierungen zur Glucose Oxidation verwendet, sodass die negativen Eigenschaften des Pd kompensiert werden. [208]

3.1.3 Gold als Glucose Sensor

Die Verwendung von Au als Katalysator der Glucose Oxidation bietet eine Alternative zu den Pt und Pd Katalysatoren. Im Gegensatz zu diesen ist die Vergiftung durch organische Moleküle oder Sauerstoff deutlich geringer. Anders als bei Pt und Pd ist der Mechanismus der Glucose Oxidation an Au Oberflächen derzeit noch ungeklärt, weshalb theoretische Modelle zu dessen Aufklärung dienen. Die modellierten Reaktionswege dienen als Anhaltspunkt für die Gestaltung potentieller Glucose Katalysatoren basierend auf Au. [209, 210]

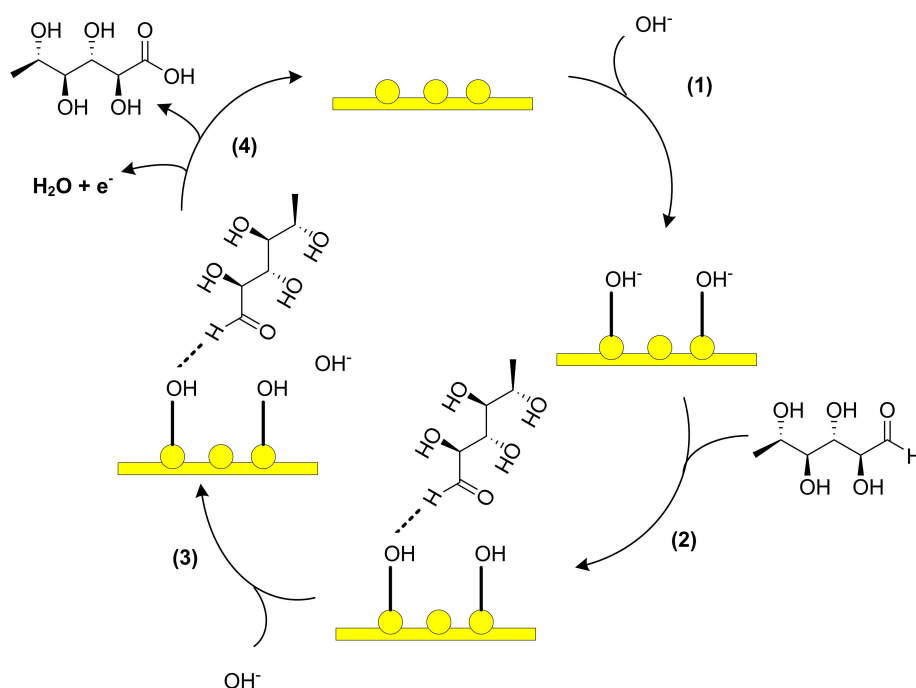


Abbildung 3.6: Theoretisches Modell der Glucose Oxidation an Au im alkalischen Medium; **(1)** Anreicherung von Hydroxid Ionen auf der Au Oberfläche; **(2)** Wechselwirkung der Carbonyl Gruppe der offenkettigen Glucose mit den Hydroxid-Ionen auf der Au Oberfläche; **(3)** Weitere Anreicherung von Hydroxid-Ionen an der Au Oberfläche und Reaktion zur Gluconsäure **(4)**.

Auf der Grundlage von experimentellen Ergebnissen werden die Oberflächenreaktionen am Au zur Entstehung der Gluconsäure entwickelt. Die Reaktion findet im alkalischen Medium statt. Die in der Lösung vorhandenen Hydroxid-Ionen adsorbieren auf der Oberfläche des Au Katalysators und bedecken diesen ganz (**Abbildung 3.6 (1)**). Im alkalischen Milieu erfolgt die Aufspaltung der Acetalbindung, sodass das Glucose Molekül offenkettig in der Lösung mit der freien Aldehyd-Gruppe vorliegt. Anschließend adsorbiert ein Glucose Molekül an ein adsorbiertes Hydroxid-Ion (**Abbildung 3.6 (2)**). Nach der Adsorption des Glucosemolekül tritt die freie Aldehyd-Gruppe mit einem Hydroxid-Ion aus der Lösung in Wechselwirkung (**Abbildung 3.6 (3)**). Es folgt ein Protonentransfer von der Aldehyd-Gruppe zum OH^- -Ion in der Lösung. Als Produkte des Prozesses entstehen Wasser und Gluconsäure (**Abbildung 3.6 (4)**).

3.2 Grüne Metall Nanostrukturen als Glucose Sensoren

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Metall Nanoröhren aus **Abschnitt 2.5** auf ihre elektrochemische Aktivität in der Glucose Sensorik getestet. In **Abbildung 3.7** sind die verwendeten Metall Nanostrukturen dargestellt.

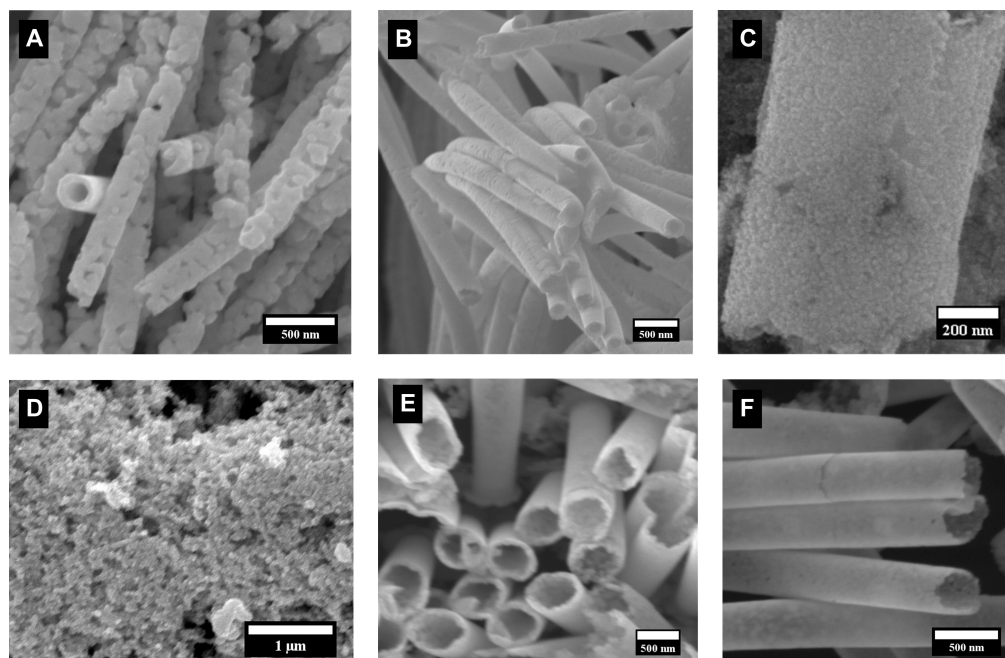


Abbildung 3.7: REM Aufnahmen der Metall Nanostrukturen in der Glucose Oxidation; **(A)** geschlossene Au NTs und **(B)** poröse Au NTs mit einem Porendurchmesser von 250 nm; **(C)** poröse Au NTs mit einem Porendurchmesser von 700 nm; **(D)** grüne Au NPs; **(E)** Pd NTs und **(F)** Pt NTs mit einem Porendurchmesser von 300 nm.

In der Anwendung soll auf das Enzym verzichtet werden, um die Effizienz von Metall Nanoröhren zu verdeutlichen. Im Hinblick auf die Verwendung der Nanoröhren in der Glucose Sensorik wurde der Schwerpunkt dieser Charakterisierung auf einen Elektrolyten gelegt, der einen pH Wert von 7,4 besitzt. Dieser pH Wert entspricht dem des Blutes. Die Pt Nanostrukturen haben sich in diesem Bereich schon etabliert [211, 212], sodass eine Alternative für das Pt gesucht wird. Dementsprechend wurden die Au und Pd Nanoröhren in diesem Elektrolyten auf deren Sensitivität für Glucose getestet. Aufgrund der beschriebenen Mechanismen im alkalischen Medium wurden die Pd und Pt Nanoröhren im alkalischen getestet. Diese Messungen sollen zeigen, ob durch die Anwesenheit von Hydroxid-Ionen die Reaktion gefördert werden kann.

Die Sensitivität der Metall Nanostrukturen wurde mittels Amperometrie bestimmt. Hierfür wurden definierte Mengen von gesättigten Glucose Lösungen unterschiedlicher Konzentration in den Elektrolyten gegeben, die einen stufenartigen Anstieg der Konzentration an Glucose in der Lösung zur Folge hatten. Der Konzentrationsbereich der dadurch erreicht wird, liegt bei allen Messungen zwischen 0 mM und 19,3 mM. Des Weiteren wurden alle amperometrischen Messungen unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.

3.2.1 Glucose Oxidation im neutralen Milieu

Zunächst wurden die grünen Au Nanoröhren in der Glucose Sensorik getestet. Aus den vorherigen elektrochemischen Untersuchungen ging hervor, dass geschlossene Metall Nanoröhren eine geringe Empfindlichkeit für einen bestimmten Analyten aufweisen. In **Abschnitt 2.7.1** wurde gezeigt, dass die Sensitivität von Au Nanoröhren bezogen auf Wasserstoffperoxid mit zunehmender Porosität steigt.

Der Strukturvergleich von Wasserstoffperoxid gegenüber Glucose zeigt, dass es sich bei Glucose um ein größeres Molekül handelt. Außerdem ist von Bedeutung, dass für die Umsetzung von Glucose an einem metallischen Katalysator die Wechselwirkung der Aldehyd-Gruppe mit dem Katalysator ausschlaggebend ist (vgl. **Abschnitt 3.1**). Eine geschlossene Oberflächenstruktur bietet wenig Angriffsmöglichkeiten für ein großes Molekül, das eine geringe Sensitivität erwarten lässt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Aldehyd-Gruppe des Moleküls auf ein Au Zentrum trifft, ist gering.

In **Abbildung 3.8 (A)** ist das Cyclovoltammogramm von geschlossenen Au Nanoröhren in Anwesenheit und Abwesenheit von Glucose gezeigt, das die erwartete Aktivität bestätigt. Anhand des Oxidationspeaks bei $-0,1\text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{SO}_4$ wird deutlich, dass eine geringe Umsetzung der Glucose zur Gluconsäure erfolgt. Diese Beobachtung wird durch die Arbeiten von Seo *et al.* bestätigt. Deren Untersuchung ergab, dass je homogener die Morphologie eines Au Films ist, desto weniger Glucose wird tatsächlich umgesetzt. [213] Aus diesem Grund wurde für nachfolgenden elektrochemischen Messungen Metall Nanoröhren gewählt, die eine poröse Morphologie besitzen.

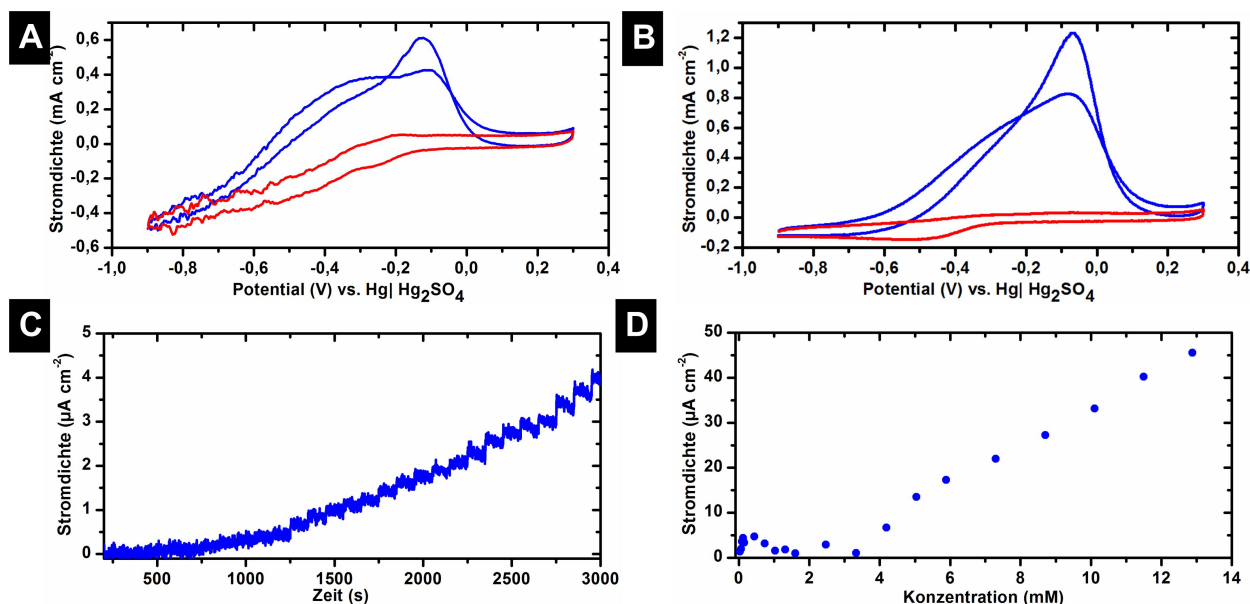


Abbildung 3.8: Elektrochemische Charakterisierung der geschlossenen Au NTs als Glucose Sensor; **(A)** Cyclovoltammometrie in (rot) reinem PBS 7,4 und (blau) 50 mM Glucose in PBS 7,4; **(B)** Cyclovoltammometrie in (rot) reinem PBS 7,4 und (blau) 50 mM Glucose in PBS 7,4 der porösen Au NTs; **(C)** Amperometrische Messung: Auftragung Strom gegen die Zeit für die porösen Au NTs; **(D)** lineare Auftragung des Stroms gegen die Konzentration zur Bestimmung der Charakteristika der porösen Au NTs.

Das Cyclovoltammogramm (**Abbildung 3.8 (B)**) zeigt den Verlauf in Abwesenheit und Anwesenheit von Glucose bei der Verwendung der porösen Au Nanoröhren als Katalysator. Anhand der Stromdichte von $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ ist zu erkennen, dass die elektrokatalytische Aktivität etwas höher ist als die der geschlossenen Au Nanoröhren. Aus der amperometrischen Messung (**Abbildung 3.8 (C)**) geht hervor, dass ein Anstieg des Stroms deutlich wird, jedoch erst ein definierter stufenförmiger Anstieg bei höheren Glucose Konzentrationen erfolgt. Die Auftragung der Stromdichte gegen die Konzentration an Glucose (**Abbildung 3.8 (D)**) zeigt, dass die Au Nanoröhren trotz ihrer porösen Morphologie nicht für die Umsetzung der Glucose geeignet sind.

Eine weitere Möglichkeit bieten eventuell poröse Au Nanoröhren mit einem Porendurchmesser von 700 nm. Jedoch ergaben die cyclovoltammetrischen Untersuchungen eine Stromdichte von $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Aufgrund der zuvor gezeigten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass diese Au Nanostrukturen keine hohe Aktivität besitzen.

Der Vergleich mit der Literatur zeigt jedoch, dass Au Nanoröhren als Glucose Sensoren fungieren können. Zhou *et al.* synthetisierten poröse Au Nanoröhren, die eine Empfindlichkeit von $1,13 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ besitzen. [214] Der Vorteil der Au Nanoröhren, im Gegensatz zu den hier getesteten grünen Au Nanoröhren ist vermutlich deren Geometrie. Die Verwendung von anodisiertem Aluminiumoxid als Templat gewährleistet durch die sechseckige Anordnung eine bessere Zugänglichkeit ins Poreninnere. Die Kanten der sechseckigen Anordnung ergeben zusätzliche Ecken zum Wechselwirken der Aldehyd Gruppe mit dem Katalysator.

Um einen Vergleich zu erhalten, ob Au Nanostrukturen generell eine geringe Aktivität in diesem System besitzen, wurden grüne Au Nanopartikel synthetisiert und in der Reaktion getestet. Diese zeigen eine deutlich höhere Aktivität als die Au Nanoröhren und bestätigen die Annahme, dass eine große frei zugängliche Oberfläche für die Umsetzung der Glucose nötig ist.

In **Abbildung 3.9** sind die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen gezeigt. Die Oxidation von Glucose findet bei $-0,06 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{SO}_4$ statt und ergibt eine Stromdichte von 5 mA cm^{-2} (**Abbildung 3.9 (A)**). Die höhere Aktivität führt schon bei geringen Glucosekonzentrationen zu einem stufenartigen Anstieg in den amperometrischen Messungen (**Abbildung 3.9 (B)**) und ergibt einen linearen Verlauf für die Auftragung des Stroms gegen die Konzentration (**Abbildung 3.9 (C)**).

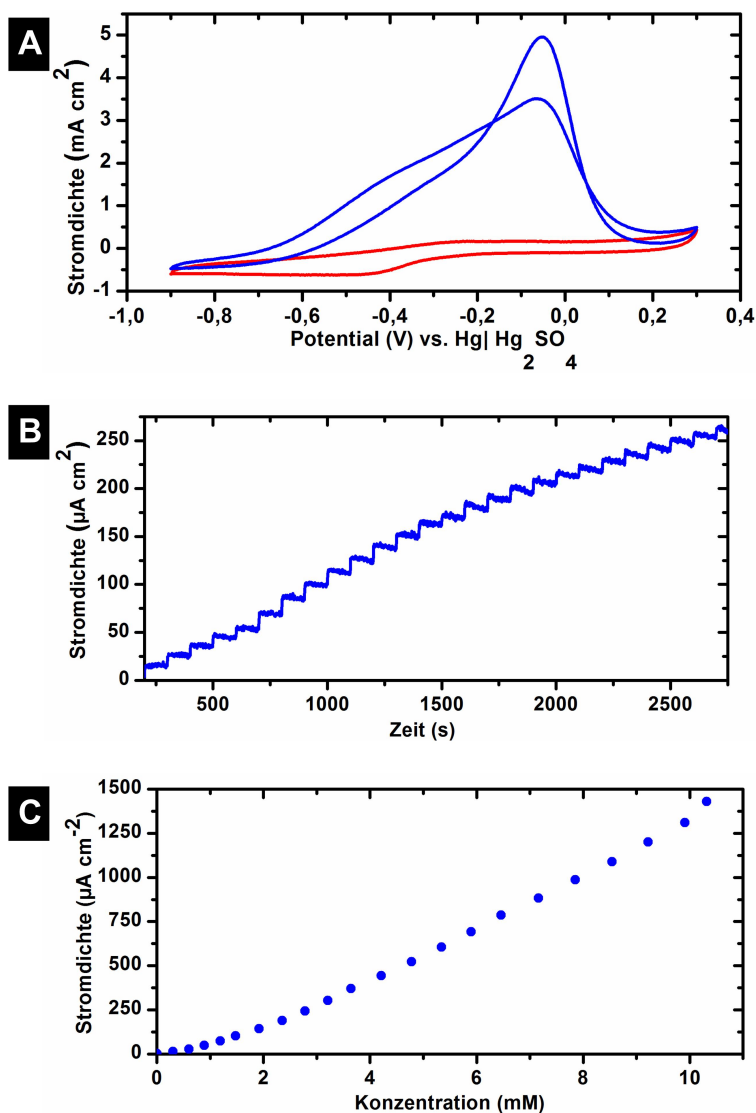


Abbildung 3.9: Elektrochemische Charakterisierung der grünen Au NPs als Glucose Sensor; **(A)** Cyclovoltammetrie in (rot) reinem PBS 7,4 und (blau) 50 mM Glucose in PBS 7,4; **(B)** Amperometrische Messung: Auftragung des Stroms gegen die Zeit; **(C)** lineare Auftragung des Stroms gegen die Konzentration zur Bestimmung der Charakteristika.

Mit einer Ansprechzeit von 10 s besitzt der Sensor eine Empfindlichkeit von $1,59 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Das LOD der Konzentration beträgt ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3σ $2,1 \mu\text{M}$ Glucose für die grünen Au Nanopartikel. Der Vergleich zu den erhaltenen Ergebnissen mit der Empfindlichkeit der Au Nanoröhren von Zhou *et al.* zeigt, dass die Au Nanopartikel eine vergleichbare Empfindlichkeit besitzen.

Der Vergleich mit weiteren Au Nanosystemen aus der Literatur ergibt, dass je poröser und frei zugänglicher die Au Nanostruktur ist, desto besser ist deren Eigenschaften als Glucose Sensor. Nanoporöse Au Filme zeigen eine Sensitivität von $20,1 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in einem Konzentrationsbereich von 1 mM bis 18 mM. Das Detektionslimit für ein 3σ Signal-Rausch-Verhältnis beträgt $3 \mu\text{M}$. [215] Die Verwendung von seeigelartigen Au Submikrostrukturen ermöglicht ebenfalls die Oxidation von Glucose, wie Xu *et al.* in ihrer Arbeit zeigen. [216] Deren elektrochemische Untersuchungen ergeben

eine Empfindlichkeit von $16,8 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in einem Konzentrationsbereich von 0,2 mM bis 13,2 mM und ein LOD von $10 \mu\text{M}$. Korallenartige Au Nanostrukturen zeigen in dem linearen Bereich von 0,05 mM und 30 mM eine Sensitivität von $22,6 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ und ein LOD von $10 \mu\text{M}$. [217] Au Nanodendriten bieten mit kleinen und verzweigten Ästen eine große Oberfläche für die Adsorption des Glucose Moleküls und dessen Umsetzung. [218] Dies wird durch die hohe Empfindlichkeit von $190,7 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in einem Konzentrationsbereich von 0 mM bis 25 mM erkennbar. Die Ansprechzeit beträgt weniger als 2 s und das LOD $50 \mu\text{M}$.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Möglichkeit besteht Glucose ohne Enzyme durch Au zu oxidieren. Im Falle von Au Nanostrukturen ist die Morphologie entscheidend, um eine hohe Umsetzung zu erzielen. Des Weiteren geht aus den Ergebnissen hervor, dass die hier synthetisierten grünen Au Nanoröhren nicht für die Glucose Sensorik geeignet sind. Eine Möglichkeit grüne Au Nanostrukturen einzusetzen, wäre die Verwendung der Au Nanopartikel.

Der Austausch von Au Nanoröhren gegen Pd Nanoröhren zeigt, dass durch diese Wahl die Leistung des Sensors in diesem System nicht gesteigert werden kann. In **Abbildung 3.10** ist das Cyclovoltammogramm gezeigt. Eine Stromdichte von $1,27 \text{ mA cm}^{-2}$ bei -0,06 V vs. Hg|Hg₂SO₄ ist erkennbar. Die Amperometrie zeigt keinen Anstieg des Stroms bei Zugabe von glucosehaltigen Lösungen. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die getesteten Pd Nanoröhren in dem neutralen Medium nicht zur Glucose Oxidation eingesetzt werden können.

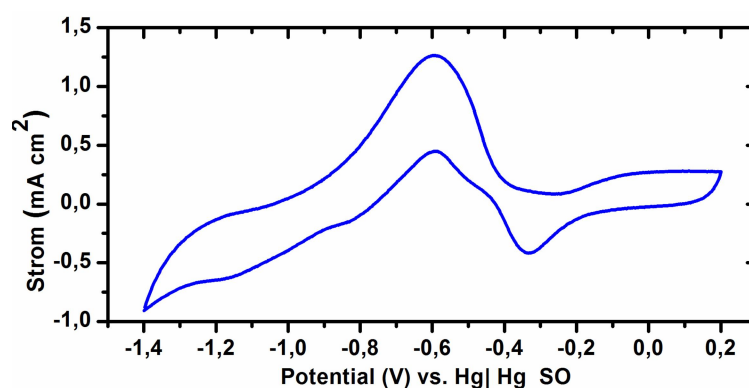


Abbildung 3.10: Elektrochemische Charakterisierung der grünen Pd NTs als Glucose Sensor; Cyclovoltammetrie in 50 mM Glucose in PBS 7,4.

Die in der Literatur beschriebenen Pd basierten Systeme, die in PBS (pH 7,4) getestet wurden, beinhalten das Enzym auf der Pd Oberfläche. Alkylamin stabilisierte Pd Nanopartikel mit Glucoseoxidase besitzen bei 0,4 V vs. Ag|AgCl eine Sensitivität von $225 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in einem linearen Bereich von $5,0 \mu\text{M}$ bis 6,0 mM gegenüber Glucose und das LOD liegt bei $5,0 \mu\text{M}$. [219] Kohlenstoff Nanoröhren als Träger für funktionalisierte Pd Nanopartikel mit Glucoseoxidase besitzen im Gegensatz zu den stabilisierten Pd Nanopartikeln ein LOD von $0,09 \mu\text{M}$ in einem Bereich von $0,5 \mu\text{M}$ bis 40 μM . [220] Die Verwendung von Graphen Nanokompositen als Träger für Pd Nanopartikel modifiziert mit Glucoseoxidase zeigen eine Sensitivität von $31,2 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ bei 0,2 V vs. SCE. [221] Der lineare Bereich reicht von $1,0 \mu\text{M}$ bis 1,0 mM und das Detektionslimit beträgt $0,2 \mu\text{M}$.

Die Arbeit von Meng *et al.* zeigt, dass das Enzym nicht für die Umsetzung von Glucose mit Pd Nanopartikeln notwendig

ist. [222] Deren entwickelter Sensor basiert auf Kohlenstoff Nanoröhren als Templat, auf deren Oberfläche Pd Nanopartikel abgeschieden wurden. Die amperometrischen Untersuchungen ergeben eine Ansprechzeit von 3 s, einen LOD von $0,2 \mu\text{M}$ in einem linearen Bereich von $0,5 \text{ mM}$ bis 17 mM und eine Empfindlichkeit von $160 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Der Unterschied zu den grünen Pd Nanoröhren ist die Partikelgröße der Pd Nanopartikel auf der Oberfläche der Kohlenstoff Nanoröhren. Mit einer Größe von 5 nm sind mehr aktive Zentren auf deren Oberfläche vorhanden, als bei 20 nm großen Pd Nanopartikeln, die die Pd Nanoröhren bilden.

Die hier gezeigten Beispiele aus der Literatur und die durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass sich Au und Pd Nanostrukturen ohne Enzymmodifizierung prinzipiell zur Detektion von Glucose eignen. Die erhaltenen Stromdichten aus den cyclovoltametrischen Untersuchungen sind aber sehr niedrig, sodass die hier getesteten grünen Au und Pd Nanoröhren nicht für eine Glucose Anwendung geeignet sind. Im Gegensatz dazu zeigen grüne Au Nanopartikel eine hohe Sensitivität und bieten eine Grundlage für weiterführende Arbeiten in neutralen Medien. Die Abhängigkeit von der Morphologie der Au und Pd Nanostrukturen geht aus den Experimenten deutlich hervor, sodass durch die Veränderung der Nanostruktur geeignete Au und Pd Sensoren entwickelt werden könnten.

3.2.2 Glucose Oxidation im alkalischen Milieu

In diesem Abschnitt werden die Pd und Pt Nanoröhren auf ihre katalytische Aktivität für Glucose im alkalischen Medium getestet. Die elektrochemische Charakterisierung soll zeigen, ob bei diesen beiden Metallen die Umsetzung von Glucose durch die Anwesenheit der Hydroxid-Ionen gesteigert werden kann.

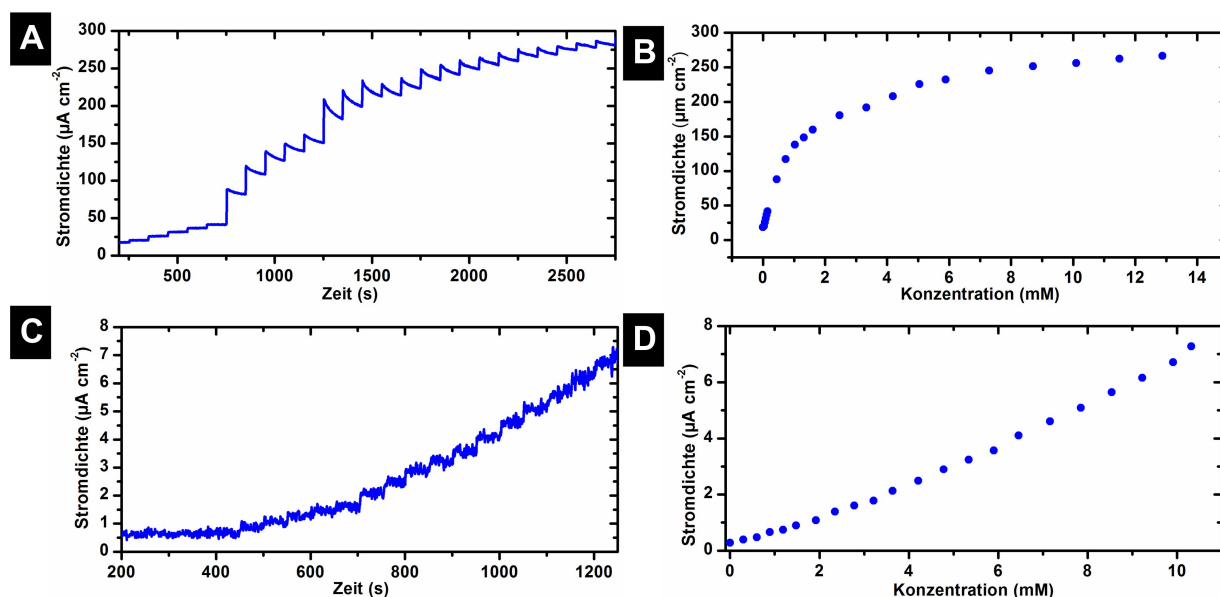


Abbildung 3.11: Elektrochemische Charakterisierung der grünen Pd NTs und Pt NTs im alkalischen Medium als Glucose Sensor; (A) Pd NTs amperometrische Messung: Auftragung der Stromdichte gegen die Zeit; (B) Pd NTs lineare Auftragung gegen die Konzentration; (C) Pt NTs amperometrische Messung: Auftragung der Stromdichte gegen die Zeit; (D) Pt NTs lineare Auftragung der Stromdichte gegen die Konzentration zur Bestimmung der Charakteristika.

In **Abbildung 3.11 (A)** und **(B)** sind die Graphen der amperometrischen Untersuchungen gezeigt. Der stufenförmige Verlauf der Kurve ist nur für kleine Konzentrationen an Glucose erkennbar. Bei hohen Glucose Konzentrationen im Elektrolyten tritt eine Sättigung des Katalysators ein, was sich im linearen Anstieg der Stromdichte gegen die Konzentration widerspiegelt. Ab einer Glucose Konzentration von 2 mM fängt die Sättigung des Sensors an, sodass ab einer Konzentration von 7 mM das Plateau die vollständige Sättigung des Katalysators demonstriert. In dem linearen Bereich von 0 mM bis 2 mM beträgt die Sensitivität der Pd Nanoröhren für Glucose $42,1 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Daraus ergibt sich $15,2 \mu\text{M}$ als LOD Wert.

Die amperometrische Charakterisierung von porösen Pd Nanopartikeln bei $-0,02 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ zeigt ähnliche Ergebnisse, wie die der grünen Pd Nanoröhren. [223] Die beobachtete Sättigung tritt bei den Pd Nanopartikeln bei einer Glucose Konzentration von $0,75 \text{ mM}$ ein. Aus diesem Bereich folgt eine Empfindlichkeit von $248,6 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die Sättigung eines Sensors, basierend auf einer Au Elektrode mit Pd Nanopartikel auf Graphit, findet bei 6 mM statt und ergibt eine Sensitivität von $15,14 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ für einen Konzentrationsbereich von 0 mM bis 10 mM . [224] Zwar weisen

die grünen Pd Nanoröhren und die Pd Nanopartikeln von Yu *et al.* eine deutlich bessere Empfindlichkeit gegenüber Glucose auf, dennoch bezieht sich diese nur auf einen sehr kleinen und geringen Konzentrationsbereich. Der Einsatz als Glucose Sensor erweist sich als schwierig, da hohe Glucose Konzentrationen nicht erfasst werden können.

Im Vergleich zu den grünen Pd Nanoröhren weisen grüne Pt Nanoröhren im alkalischen Medium eine deutlich höhere Beständigkeit auf. Der stufenartige Verlauf aus der amperometrischen Messung in **Abbildung 3.11 (C)** ist eindeutig erkennbar und ein starker Abfall einer Stufe nach Zugabe von Glucose ist nicht der Fall. Dementsprechend findet keine Sättigung des Sensor im Bereich von 0 mM und 10 mM statt und eine Gerade zur Bestimmung der Sensitivität resultiert aus der Auftragung der Stromdichte gegen die Konzentration. Anhand dieser lässt sich eine Sensitivität von $0,28 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ und ein LOD von 1,05 mM bestimmen.

Die Pt Nanostrukturen aus der Literatur, die in PBS 7,4 getestet wurden, zeigen eine weitaus höhere Aktivität als die experimentell bestimmte der grünen Pt Nanoröhren. Die Modifizierung von Kohlenstoff Nanoröhren mit Pt Nanopartikeln ergibt eine Sensitivität von $52,7 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in einem linearen Bereich von 1 mM bis 28 mM an Glucose Konzentration. [211] Die Verwendung von Pt Nanoblumen auf Kohlenstoff Nanoröhren zeigt einen Abfall der Aktivität, sodass nur eine Sensitivität von $11,06 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in einem linearen Konzentrationsbereich von 1 mM bis 7 mM erzielt wird. [212] Werden einfache Pt Nanopartikel auf Kohlenstoff verwendet, wird in einem linearen Glucose Konzentrationsbereich von 2 mM bis 20 mM eine Sensitivität von $1,07 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ erhalten. [225] Da die Sensitivität der grünen Pt Nanoröhren im alkalischen Medium deutlich unter der Leistung von Pt Nanostrukturen in PBS liegt, bietet dieses Reaktionssystem keine Alternative in der Anwendung.

Anhand der durchgeführten Experimente wird deutlich, dass grüne Pd und Pt Nanoröhren sich nicht für die Glucose Sensorik im alkalischen Medium eignen. Die Amperometrie zur Detektion von Glucose durch Pd Nanoröhren zeigt, dass schon bei geringen Konzentrationen eine Sättigung des Katalysators stattfindet. In diesem Reaktionssystem eignen sich Pd Nanopartikel, wie es Literaturvergleiche zeigen. Im Falle der grünen Pt Nanoröhren ist zwar eine höhere Beständigkeit gegenüber Glucose erkennbar, jedoch ist die Empfindlichkeit sehr gering. Die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme in der Glucose Oxidation zeigen jedoch, dass diese Metalle eine hohe Sensitivität besitzen. Hierbei hängt es stark von der verwendeten Struktur der Nanomaterialien ab, ob eine Umsetzung zur Gluconsäure möglich ist oder nicht. Die Versuche zeigen, dass für Pt und Pd Nanoröhren die Anwendung in alkalischen Medium nicht zwingend notwendig ist und diese Metalle auch im neutralen Medium eingesetzt werden können.

4 Biotemplate

Die Modernisierung der Synthesevorschriften für diverse Nanostrukturen ist nicht das einzige Forschungsgebiet, dass sich mit grünen Alternativen beschäftigt. Als Biotemplate werden Materialien bezeichnet, die nicht nur für die Formgebung der Nanostrukturen verantwortlich sind, sondern zusätzlich nicht giftig und biologisch abbaubar sind.

Bisher haben unterschiedliche Biotemplate den Weg in die Nanotechnologie gefunden. Zum einen werden Bestandteile der prokaryotischen und eukaryotischen Zelle oder Viren eingesetzt. Die Herstellung von TiO_2 mit Hefezellen als Biotemplat, zeigten Cui *et al.* in ihrer Arbeit. [226] Die Arbeiten von Rosi *et al.* [227], Evans *et al.* [228] und Tseng *et al.* [229] sind weitere Beispiele für Zellbestandteile oder Viren als Biotemplate. Rosi *et al.* verwendeten DNA als Biotemplat für die Synthese von Nanopartikeln. [227] Pflanzliche Viren, wie das *tobacco mosaic virus*, ermöglichten die Synthese von Nanoröhren mit definierter Länge. [228] Als Speichermedien konnten Virus und Nanopartikeln miteinander kombiniert werden und bieten eine biologische Alternative in elektronischen Geräten. [229] Andere pflanzliche Viren, wie *cowpea chlorotic mottle virus* oder *cowpea mosaic virus* haben sich in der Herstellung für Nanomaterialien etabliert. [230]

Die Verwendung von Blätter oder Holz als formgebende Materialien haben den Vorteil, dass sie gleichzeitig auch als Reaktionskomponente dienen. So konnten unterschiedliche Manganoxide [231], Eisenoxide [232] und TiC [233] hergestellt werden.

Den selben Effekt zeigen auch Eierschalen [234] oder Schmetterlingsflügel [235]. Die natürlichen Inhaltsstoffe in Eierschalen können zur grünen Synthese von Au Nanopartikeln genutzt werden. [234]

Die Schnittstelle zwischen den Biotemplaten und den am meisten verwendeten künstlichen Templaten in der stromlosen Metallabscheidung sind Biopolymere, wie Kollagen oder Baumwollfasern. Mit Hilfe dieser Template konnten nicht nur Makrostrukturen [236, 237] hergestellt werden, sondern auch Nanostrukturen. [238] Zur Kategorie der Biopolymere zählen die Polysaccharide, die sowohl Naturstoffe als auch herstellbare Kunststoffe sind. Die Verwendung von Agarose als Templat ermöglichte die gezielte Synthese von Blumen, Stäbchen oder Schneeflocken ähnlichen Nanostrukturen, wie es in der Arbeit von Mishra *et al.* beschrieben wurde. [239]

Das Ziel dieses Kapitels ist es ein Biotemplat zu finden, dass sowohl in den verwendeten grünen Reaktionslösungen beständig ist, als auch das Polycarbonat des bestrahlten Templats in dem Prozess der stromlosen Metallabscheidung ersetzen kann. Dieser Austausch würde zu einem durchgängigen grünen stromlosen Abscheidungsprozess führen und weitere Kriterien der *Grünen Chemie* erfüllen.

4.1 Natürlich vorkommende Biotemplate

Die Möglichkeit eine grüne Synthese zu entwickeln in der sowohl das verwendete Templat als auch die Synthesebedingungen den *12 Prinzipien der Grünen Chemie* gerecht werden, zeigen die Vorversuche mit Blättern, Baumwollfasern und Holzstücken. In **Abbildung 4.1** sind die Lichtmikroskop Aufnahmen Ergebnisse einer Au Abscheidung gezeigt. Anhand der Farbe der Template nach beendeter Abscheidung ist deutlich zu erkennen, dass sich Au auf der jeweiligen Oberfläche abgeschieden hat.

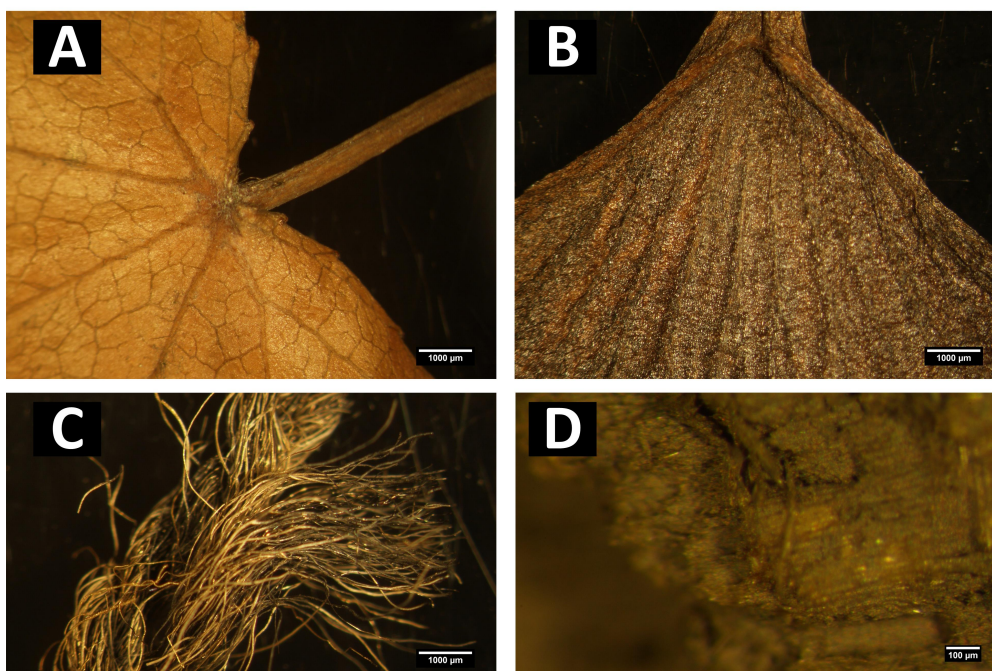


Abbildung 4.1: Lichtmikroskop Aufnahmen von Au beschichteten Biotemplaten; **(A)** Ahornblatt; **(B)** Ginkoblatt; **(C)** Baumwollfasern; **(D)** Holzstück.

Die zusätzlichen WD-RFA Messungen (**Abbildung 4.2**) bestätigen, dass die Biotemplate mit Au beschichtet worden sind. Die Signale bei 9,72 keV bzw. bei einem 2θ Wert von $36,4^\circ$ kann der L_α -Linie von Au zugeordnet werden.

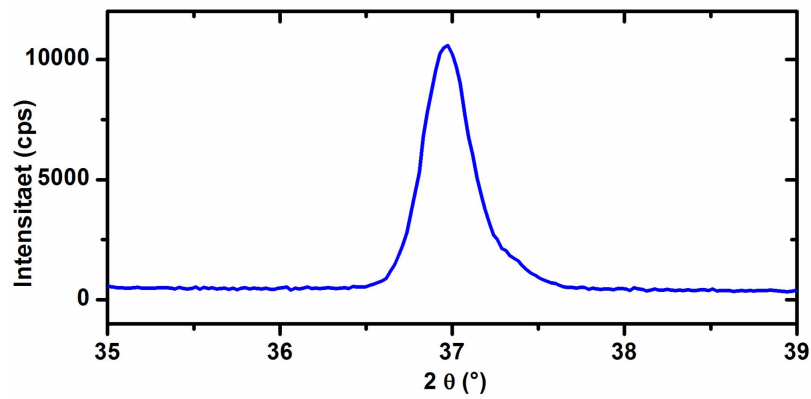


Abbildung 4.2: WD-RFA Spektrum der Au beschichteten Biotemplate.

Die Au Abscheidungen zeigen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Beschichtung der Biotemplate möglich ist. Ein Nachteil an den gewählten Biotemplaten ist deren Lebensdauer, die bei Ästen und Blättern stärker ins Gewicht fällt, als bei Papier oder Baumwollfasern. Ebenso ist die Form und Größe problematisch, um gezielt Nanostrukturen herstellen zu können. Der größte Nachteil der gewählten Biotemplate liegt in den Inhaltsstoffen der Materialien. Es gibt unterschiedliche Arten von Bäumen, Blättern und Gräsern, die sich alle aus verschiedenen chemischen Stoffen zusammensetzen. In wie weit diese auf eine Abscheidung Einfluss nehmen können, ist schwer zu beurteilen.

4.2 Polylactid als Biotemplat

Die Cellulose ist das bekannteste umweltfreundliche und biokompatible Rohmaterial, das hauptsächlich in pflanzlichen Zellwänden vorhanden ist. Das Biopolymer kann zum einen über die Biosynthese durch Pflanzen, Bakterien, Pilzen und Algen und zum anderen durch *in vitro* Synthesen durch enzymbasierte Reaktionen oder der ringöffnenden Polymerisation gewonnen werden. [240] Auf synthetischen Weg kann das Polymer durch eine Polykondensation seines Monomers, Glucose, hergestellt werden. [157] Der Vorteil an dem Ausgangsstoff ist dessen einfache biologische Gewinnung bei der enzymatischen Spaltung von Stärke. [157]

Das Biopolymer findet überwiegend Anwendung in der Papier- und Kleidungsproduktion. [240] Die Produkte eignen sich weniger für die Synthese von Nanoröhren, sodass eine Alternative gefunden werden muss. Das Positive bei der Verwendung des Biopolymers wäre dessen Einsatz als Folien mit einer hohen Festigkeit, die der des Polycarbonats ähnelt. Diese Eigenschaft besitzt Polylactid (PLA), das als nicht giftiges und bioabbaubares Biopolymer eingestuft wird [241, 242] und im Alltag in biologisch abbaubaren Tüten oder Verpackungsmaterial [243] wiederzufinden ist. Im Gegensatz zu Polystyrol oder Polyvinylchlorid, die als Verpackungsmaterialien eingesetzt werden können, beinhaltet die Synthese von Polylactid keine schädlichen und giftigen Chemikalien. [244] In medizinischen Anwendungsgebieten kann Polylactid als Implantatmaterial oder als Bauteile für Arzneistoffabgaben eingesetzt werden. [242, 245]

Bei Polylactid handelt es sich um ein Polymer, dass sich aus dem Monomer Milchsäure zusammensetzt. Die Milchsäure (IUPAC 2-Hydroxy propionsäure) ist bekannt als die einfachste Hydroxylsäure mit einem asymmetrisches C-Atom. Aus diesem Grund sind zwei optisch aktive Konfigurationen der Milchsäure möglich, das D(-) und L(+)- Isomer. Milchsäure wird hauptsächlich aus dem bakteriellen Gärungsprozess von Kohlenhydraten, wie Glucose und Maltose aus Kartoffeln oder Getreide, gewonnen (**Abbildung 4.3 (1)**). Die resultierende Menge ist abhängig vom verwendeten Bakterium. Aus diesen Prozessen geht als Produkt ein Gemisch aus D(-) und L(+)-Milchsäure hervor. [243]

Die Optimierung der Synthese von Polylactid reicht bis ins Jahr 1893 zurück, als Bischoff und Walden ihren Fortschritt veröffentlichten. [246] Weitere Arbeiten, wie die von Carothers *et al.* in 1932 oder DuPont de Nemours *et al.* in 1954, beschäftigen sich mit der Herstellung von Polylactid und dessen Anwendung. [247] Die Herstellung von Polylactid für kommerzielle Anwendungen, wofür eine hohe Molekulargewichtsverteilung benötigt wird, kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. [243] Für beide Wege ist es nicht entscheidend, ob ein Gemisch aus den Isomeren vorliegt oder es sich bei dem Edukt um reine D(-) oder L(+)-Milchsäure handelt. Die erste Synthesemöglichkeit erfolgt über die direkte Polykondensation von Milchsäure unter Wasserabspaltung (**Abbildung 4.3 (2)**). Zunächst entstehen Polymere mit geringer Molekulargewichtsverteilung, die durch die Kopplung der einzelnen Polymerketten zu einem Polymer mit hoher Molekulargewichtsverteilung weiter reagieren können. Die zweite Möglichkeit ist die Polymerisation über den Zwischenschritt der Lactid Bildung. Unter erhöhtem Druck und Wasserabspaltung entsteht das zyklische Dimer (**Abbildung 4.3 (3)**), das über eine ringöffnende Polymerisation zum hochmolekularen Polylactid reagiert (**Abbildung 4.3 (4)**).

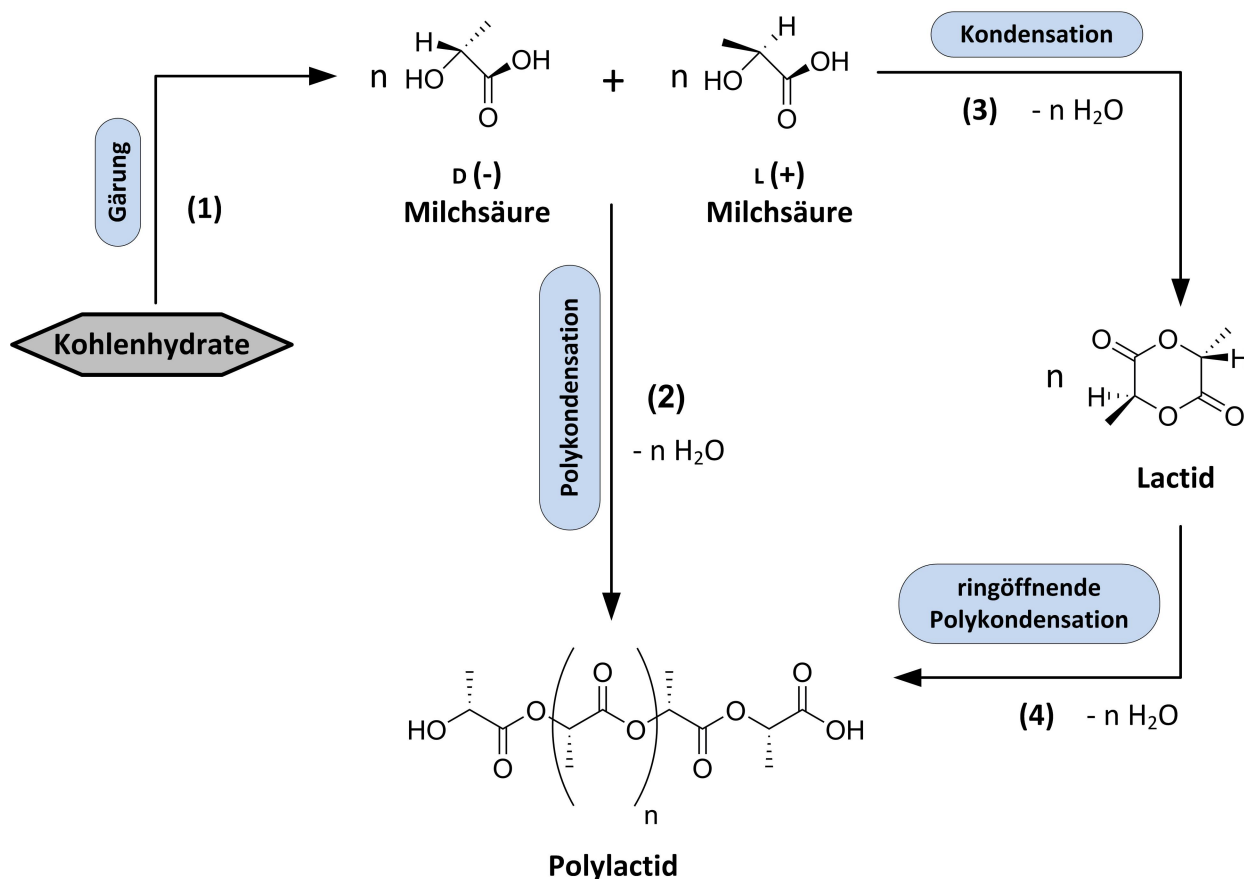


Abbildung 4.3: Syntheschema zur Herstellung von Poly(lactid); **(1)** Gärungsprozess von Kohlenhydraten zur Gewinnung der Monomere; **(2)** direkte Polykondensation zum Biopolymer; **(3)** Kondensation zweier Monomere zum Lactid; **(4)** ringöffnende Polymerisation des Lactids führt zum Biopolymer.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Poly(lactid) unterscheiden sich zu denen von Polycarbonat erheblich. Die Vorteile von Poly(lactid) sind dessen Umweltfreundlichkeit, Biokompatibilität, Verarbeitbarkeit und Energieeinsparung. Die Umweltfreundlichkeit wird durch die Gewinnung des Monomers ist gegeben durch dessen kompostierbare und recyclebare Eigenschaften. [248] Die Verwendbarkeit in biomedizinischen Bereichen wird dadurch gewährleistet, dass das Polymer keine toxischen und krebserregenden Wirkungen auf das Gewebe hat und den Heilungsprozess des Gewebes nicht stört. [241] Im Vergleich zu anderen Biopolymeren, wie Polyethylenglycol oder Polycaprolacton, ist es besser handhabbar und hitzebeständiger [243] und für die Herstellung muss weniger Energie aufgewendet werden. [249]

Das Poly(lactid) besitzt für ein Polymer eine geringe Härte und dessen Dehnbarkeit und elastische Module sind vergleichbar mit Polyethylenterephthalat. [249, 250] Ein weiterer Nachteil im Hinblick auf Kompostierbarkeit ist die langsame Zerfallsrate des Polymers, die abhängig von dessen Kristallinität, Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Morphologie, stereoisomerische Zusammensetzung und die Diffusionsrate von Wasser in das Polymer ist. [251, 252] Ein weiterer Nachteil im Hinblick auf weiterführende Modifizierungen liegt in der Struktur von Poly(lactid). Da keine reaktiven Seitengruppen für Reaktionen zur Verfügung stehen, ist die Funktionalisierung der Oberfläche nicht möglich. [253]

Anders als andere Polymere besitzt Poly(lactid) eine weitgehend amorphe Struktur, deren Kristallinität von dem Gehalt der

Isomere beeinflusst werden kann. Die amorphe Struktur hat zur Folge, dass die Glasübergangstemperatur mit 70 °C sehr gering ist. Die Glasübergangstemperatur ist eine wichtige Eigenschaft von Polymeren, da unterhalb und oberhalb dieser Temperatur eine erhebliche Veränderung der Polymerkette erfolgen kann. Ein weiterer Nachteil der amorphen Struktur ist die niedrige Schmelztemperatur von 120 °C, sodass das Polymer für Hochtemperaturanwendungen nicht einsetzbar ist. [243, 242]

Der Nachteil des niedrigen Schmelzpunktes ist für die Anwendungen in der hier entwickelten grünen stromlosen Metallabscheidungen unbedenklich. In dieser wird in dem Schritt der Metallabscheidung auf das Zuführen von Wärme verzichtet. Ein Vorteil für die stromlose Metallabscheidung sind die hydrophilen Eigenschaften des Polymers. Zum einen sind diese im wässrigen beständig, und zum anderen stellen die negativ polarisierten Sauerstoff Atome auf der Oberfläche ein attraktives Zentrum für die positiven Metall Ionen dar, die in der stromlosen Metallabscheidung zur Anwendung kommen.

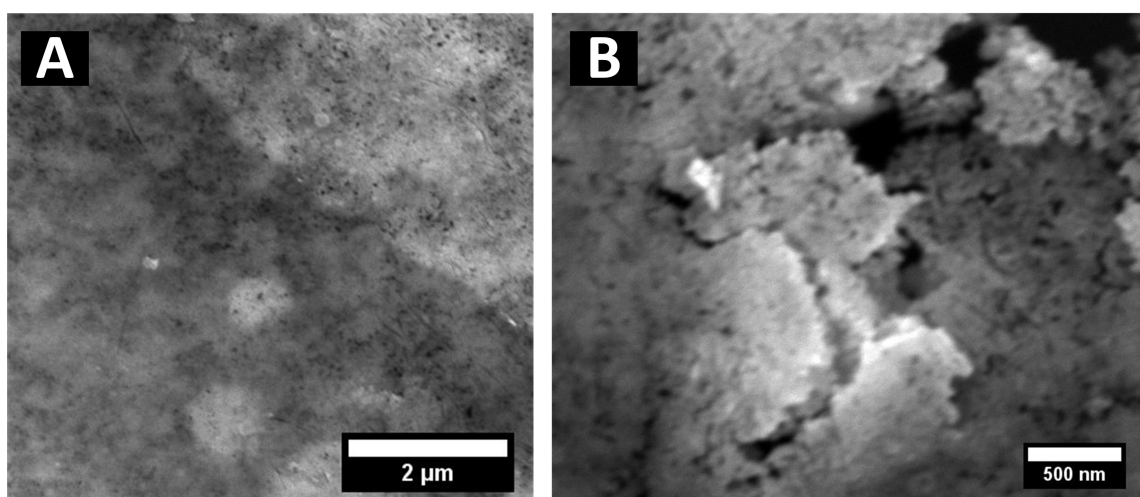


Abbildung 4.4: REM Aufnahmen von Metall Filmen auf unbestrahlten Polylactid Folien; **(A)** Au Beschichtung; **(B)** Pd Beschichtung.

In den ersten Versuchen wurde die Beständigkeit der Polylactid Folie gegenüber den verwendeten Syntheselösungen getestet. Hierfür wurde eine Au und Pd Abscheidung, wie in **Abschnitt 2.5.1.3** und **2.5.2** erläutert, durchgeführt. In **Abbildung 4.4** sind die REM Aufnahmen der jeweiligen Abscheidungen an einer unbestrahlten Polylactid Folie gezeigt. Es ist ein durchgängiger Metall Film erkennbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Polylactid Folie für die grüne stromlose Metallabscheidung verwendet werden kann.

Des Weiteren wurde getestet, wie sich die Polylactid Folie in der Sensibilisierung und Aktivierung verhält. Anhand von UV-Vis Messungen (**Abbildung 4.5**) soll die Bedeckung der Polylactid Folie mit Ag Keimen untersucht werden. Der Vergleich mit einer grünen aktivierten Polycarbonat Folie zeigt, dass nach einer fünffachen Aktivierung eine deutlich höhere Anzahl an Keimen auf der Polylactid Folie vorhanden ist. Im Falle der Polycarbonat Folie ist eine Absorbanz von 0,28 erkennbar (**Abbildung 4.5 (A)**), wohingegen die Messung der Polylactid Folie eine Absorbanz von 0,58 ergibt (**Abbildung 4.5 (B)**). Dementsprechend reicht eine dreifache Aktivierung der Polylactid Folie aus, um eine grüne

stromlose Metallabscheidung durchführen zu können.

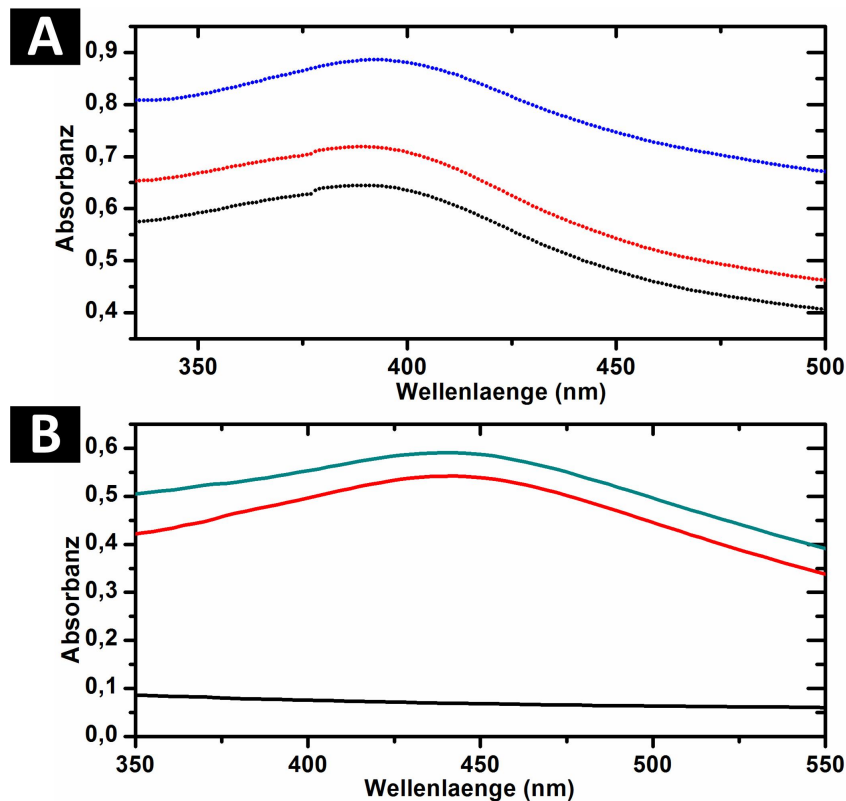


Abbildung 4.5: UV-Vis Spektren der Polylactid und Polycarbonat Folie nach grüner Aktivierung zur Bestimmung der Ag Keimdichte auf der Oberfläche: schwarz: nicht aktivierte Polymer Folien als Referenz; **(A)** PLA Folie nach 3-facher (rot) und 5-facher (grün) Aktivierung; **(B)** PC Folie nach 3-facher (rot) und 5-facher (blau) Aktivierung.

Am Ion Beam Centre des Helmholtz Zentrums in Rossendorf wurden die Polylactid Folien bestrahlt. Die Entstehung von latenten Kanälen im Polymer sind gekoppelt an den Wechselwirkungsprozessen zwischen den Ionen und dem Material (vgl. **Kapitel 2.2.1**). Mit Hilfe des Programmes SRIM erfolgt eine Simulation des Bestrahlungsprozesses der Ionenreichweite. Die Simulation benötigt dafür die Energie der auftreffenden Ionen, die Dichte und Dicke des Materials, sowie die Zusammensetzung des Materials. Die Ionenenergie, die erzielt werden kann, beträgt 50 MeV. Die Dichte von Polylactid beträgt $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ und die Dicke der Folie $50 \mu\text{m}$.

Die hier verwendeten Polycarbonat Folien wurden auch am Helmholtz Zentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt mit Au Ionen bestrahlt. Die kinetische Energie beträgt 11 MeV pro Nukleon (2,2 GeV). Diese ist bei weitem höher, sodass eine Reichweite von $120 \mu\text{m}$ erzielt werden kann. Mit einer Ionenenergie von 2,2 GeV können die Au Ionen eine Polylactid Folie mit $50 \mu\text{m}$ passieren. Die Simulationen des Bestrahlungsvorgangs zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit einer Streuung der Ionen gering ist (**Abbildung 4.6 (A)**). Als preiswerte Alternative werden die Berechnungen der Reichweite mit Iod durchgeführt und ergeben eine mittlere Eindringtiefe von $14,82 \mu\text{m}$. Das Verhalten der Ionen beim Auftreffen auf

die Polylactid Folie ist vergleichbar mit den Au Ionen (**Abbildung 4.6 (B)**). Die Bestrahlung der Polylactid Folie erfolgt mit Iod als kostengünstigere Variante.

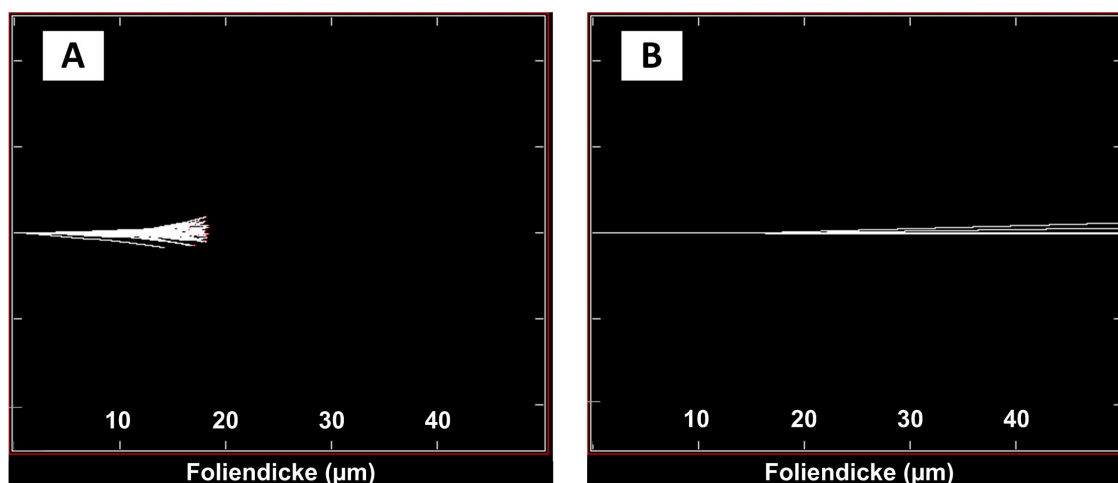


Abbildung 4.6: SRIM Simulationen der Bestrahlung von Polylactid Folien mit Au und I Ionen.; Ionenspuren in einer Polylactid Folie nach Bestrahlung mit **(A)** ^{127}I Ionen mit einer Energie von 50 MeV; **(B)** ^{197}Au Ionen mit einer Energie von 2,2 GeV.

Zunächst wurde die Beständigkeit und das Ätzverhalten der Polylactid Folie in Säuren und Laugen getestet. Die Versuchsreihen wurden mit unbestrahlten Polylactid Folien durchgeführt. Die Ergebnisse ergeben die Grundlage für die nachfolgenden Versuche des Ätz- und Auflösungsverhalten der Folie. Da Polylactid von Natur aus eine amorphe Struktur besitzt, wurden geringer konzentrierte Säuren und Basen eingesetzt, als zur Ätzung von anderen Polymeren. Diese Wahl unterstützt auch die Vorsätze der *Grünen Chemie*, die ein Arbeiten unter milden Bedingungen erwünscht.

Der Ätzmechanismus von einigen Polymeren ist bisher gut erforscht und ermöglicht das gezielte Ätzen der Ionenspuren. Die bekannten Ätzverfahren bestehen aus einer Temperaturbehandlung der Polymere, wobei die Ätzlösung variiert. Das Aufätzen der Ionenspuren in Polycarbonat erfolgt mit 6 M NaOH bei 50 °C. [62] Polyethyleneterephthalat kann bei gleichen Temperaturen aber unter Verwendung einer 4,5 M NaOH geätzt werden. [254] Die Zugabe von MeOH bei der Ätzung von Polycarbonat und Polyethyleneterephthalat gilt als Desensibilisator und erhöht demnach den Ätzungsprozess. [62]

Die Beständigkeit von Polylactid wurde bei Raumtemperatur und unter Temperatureinfluss unter Verwendung unterschiedlich konzentrierter Säuren und Basen getestet. Gegenüber Säuren, wie 0,5 M H_2SO_4 und 1 M H_2SO_4 oder 0,5 M und 1 M HCl, erweist sich das Polylactid als beständig; schwache Basen greifen die Folie schon bei Raumtemperatur an. Die Lagerung von Polylactid in 1 M NaOH bei Raumtemperatur ergibt, dass nach 24 Stunden die Folie deutlich von der Lauge angegriffen wird. Dies ist durch die Verfärbung der Folie erkennbar. Die anfangs durchsichtige und farblose Folie besitzt nach der Lagerung eine milchig und trübe Farbe. Die Verwendung einer 2 M NaOH hat zur Folge, dass sich die Folie nach 24 Stunden aufgelöst hat. Zum Entfernen der Folie nach einer Beschichtung eignet sich demnach eine 2 M NaOH. Ebenso kann durch wiederholte Zugabe und Entnahme der NaOH Lösung nach 15 Minuten die Folie nach fünfmaliger Wiederholung entfernt werden. Die Bedingungen zum Auflösen von Polylactid sind weitaus umweltfreundlicher,

als die anderer Polymere. Polycarbonat kann mit konzentrierter NaOH oder Dichlormethan entfernt werden. [37] Das Auflösen von Polyethylenterephthalat bedarf o-Chlorphenol. [254]

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit liegt in der Verwirklichung der Prinzipien der Grünen Chemie. Dementsprechend wurde versucht Ätzbedingungen zu finden, die diese Aspekte berücksichtigen. In Anlehnung an den in der Literatur veröffentlichten Ätzprozesse von Polymeren [62], wurde das Verhalten von unbestrahlten Polylactid Folien bei unterschiedlichen Temperaturen getestet. Die Versuchsreihen wurden bei den Temperaturen 30 °C und 40 °C durchgeführt. Unter Einbezug der Glasübergangstemperatur und Schmelztemperatur von Polylactid wäre eine Temperatur von 50 °C für den Ätzprozess zu hoch. Um das Prinzip der Energieeffizienz erfüllen zu können, wurde der Ätzprozess auf maximal eine Stunde beschränkt. Ein längeres Erhitzen würde höhere Energiekosten bedeuten. Das Risikopotential wurde durch die Wahl der Konzentrationen gering gehalten, sodass eine Endkonzentration von 2 M nicht überschritten wurde.

Tabelle 4.1: Versuchsreihe zum Test der Beständigkeit der unbestrahlten PLA Folie in unterschiedlichen Medien und bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ätzlösung	Raumtemperatur	30 °C	40 °C
0,5 M H ₂ SO ₄	> 24 h	> 2 h	> 2 h
0,5 M HCl	> 24 h	> 2 h	> 2 h
2 M NaOH	< 24 h	> 1 h	> 1 h
1 M NaOH	> 24 h	> 1 h	> 1 h
0,5 M NaOH	> 24 h	> 1 h	> 1 h
0,5 M NaOH + MeOH	> 24 h	> 1 h	> 1 h

In **Tabelle 4.1** sind die Parameter der Versuchsreihe zum Test der Beständigkeit von unbestrahlten Polylactid Folien zusammengefasst. Um vorherigen Beobachtungen zu bestätigen, wurde mit KMnO₄ und H₂SO₄ versucht die Polylactid Folie zu ätzen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Polylactid Folie weiterhin gegen saure Medien beständig ist, sodass diese Ätzlösungen nicht für die nachfolgenden Versuche verwendet wurden. Ein weiterer Aspekt der in Betracht gezogen werden muss, ist das Gefahrenpotential bei der Verwendung dieser Chemikalien.

Die Polylactid Folie erweist sich als beständig gegenüber einer 2 M, 1 M und 0,5 M NaOH Lösung, auch bei der Zufuhr von Wärme. Jedoch ist eine Trübung der klaren Polylactid Folie nach jeder Wärmebehandlung erkennbar. Die Stärke der Trübung nimmt mit der Konzentration der Ätzlösung ab.

Im Falle von Methanol handelt es sich um ein Lösungsmittel, das bedingt in grünen Synthesen eingesetzt werden kann. Um die grünen Aspekte der Energieeffizienz und der Vermeidung von Risikopotentialen umsetzen zu können, wurde zu einer 0,5 M NaOH Lösung geringe Mengen an Methanol hinzugegeben. Methanol gilt als Destabilisator und beschleunigt den Ätzprozess, sodass eine kurze Ätzzeit gewählt werden kann. Die Polylactid Folie erwies sich in dem Gemisch aus NaOH und MeOH als beständig. Die Trübung war im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen sehr ausgeprägt.

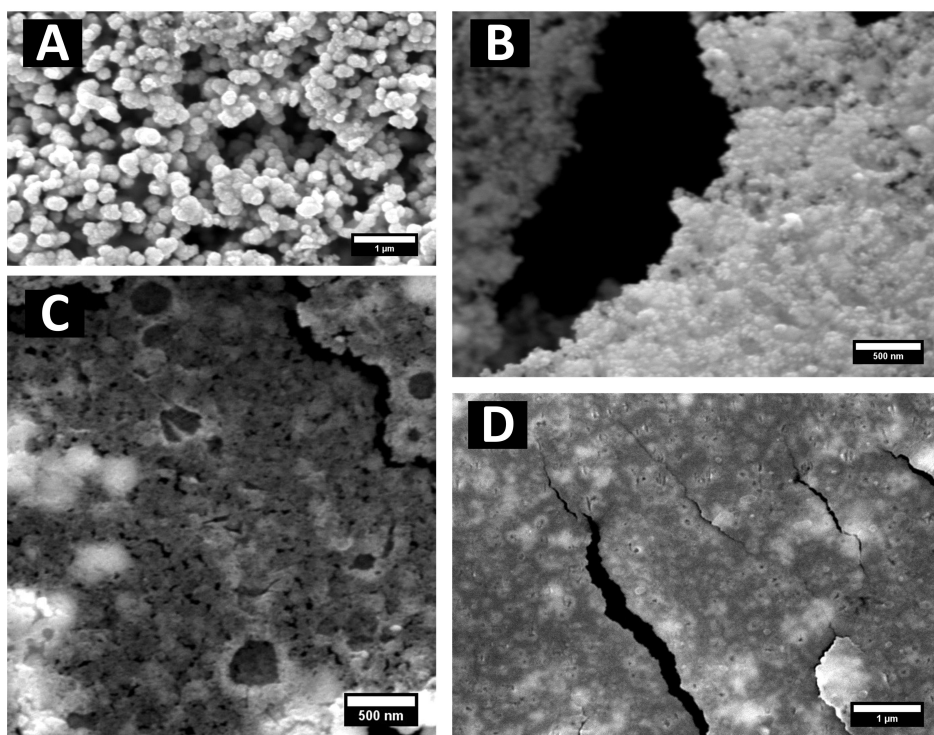


Abbildung 4.7: REM Aufnahmen der Ergebnisse einer Beschichtung von bestrahlten und in 0,5 M NaOH geätzten Polylactid Folien mit Au ((A) und (B)) und Pd (C); (D) Beschichtung von bestrahlten und in 0,5 M NaOH mit MeOH geätzten Polylactid Folien mit Pd.

Die basischen Ätzungsbedingungen wurden anschließend auf bestrahlte Polylactid Folien angewendet. Hierbei wurde eine Temperatur von 30 °C und eine Ätzzeit von 10 min gewählt. Die resultierende Porengröße bei Polycarbonat für diese Ätzzeit waren ungefähr 250 nm. Um einen Aussage über den Ätzverlauf treffen zu können, wurden die bestrahlten und geätzten Folien mittels grüner stromloser Au und Pd Abscheidung beschichtet und das Polymer anschließend entfernt. Die Abscheidungszeit betrug bei allen Versuchen einen Tag.

In **Abbildung 4.7 (A)** und **(B)** sind die REM Aufnahmen gezeigt, die nach einem Ätzprozess von 10 min in 0,5 M NaOH bei 30 °C erhalten wurden. Aus den REM Aufnahmen geht hervor, dass Au Nanopartikel entstanden sind, die zusammen einen Film bilden. Dieser Film besitzt sehr kleine porenförmige Löcher, die sich zum Teil auch in ihrer Größe unterscheiden. Die Pd Abscheidung (**Abbildung 4.7 (C)**) zeigt ähnliche Ergebnisse. Im Pd Film sind deutlich große und kleine Löcher erkennbar, wobei die größte Öffnung einen Durchmesser von ungefähr 50 nm besitzt. Die Inhomogenität und die geringe Größe der Poren sind nicht für die stromlose Metallabscheidung geeignet.

Der Wunsch eine schwache Base im Ätzprozess zu verwenden und eine kurze Ätzzeit zu gewährleisten, führte zu dem Versuch ein Gemisch aus NaOH und Methanol als Ätzlösung zu testen. Der Ätzprozess wurde bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt. Die REM Aufnahmen in **Abbildung 4.7 (D)** zeigen, dass nach der Beschichtung mit Pd ein homogener Film entstanden ist, der kleine Löcher aufweist. Die zuvor beobachtete Inhomogenität der Löcher ist hierbei nicht gegeben. Die Porendurchmesser sind dennoch sehr klein und würden den Transport des Metalls ins Innere bei einer längeren Abscheidungsdauer behindern.

Anhand der Ergebnisse ist die Möglichkeit erkennbar Polylactid in der grünen stromlosen Metallabscheidung als Templat zu verwenden. Die Bestrahlung erzielt latente Schadenszonen im Polymer. Die Versuche, die latenten Schadenszonen mit einer Ätzlösung unter Temperaturbehandlung aufzuweiten, haben ergeben, dass basische Ätzbedingungen für den Ätzprozess gewählt werden können. Die hier gewählten Konzentrationen und Ätzzeiten reichen nicht aus, um in möglichst kurzer Zeit große Porendurchmesser zu erzielen. Die Verwendung von Methanol als Destabilisator beschleunigt den Ätzprozess nicht.

Aus den Experimenten geht hervor, dass Polylactid als Biotemplat in der stromlosen Metallabscheidung eingesetzt werden kann. Der Ätzprozess sollte durch die Wahl einer längeren Ätzzeit oder einer höheren Konzentration an NaOH weiter untersucht werden, da die milden Bedingungen für die Entstehung von großen Poren nicht ausreichen.



5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

In der heutigen Zeit werden Nanomaterialien in vielen industriellen Bereichen eingesetzt. Bislang wurde in großtechnischen Anwendungen auf die Vermeidung von gesundheitsschädlichen und umweltschädlichen Chemikalien oder Abfallvermeidung nicht sonderlich viel Wert gelegt. Die Ausbeute an Produkt in sehr guter Qualität stand im Vordergrund. Erst in den letzten Jahren hat sich dieser Gesichtspunkt geändert und eine Modernisierung der Prozesse begonnen.

In der Medizin finden die außergewöhnlichen Eigenschaften anklang, sodass der Aspekt der Toxizität und Cytotoxizität einen immer größeren Stellenwert einnimmt. In wie weit die Nanomaterialien für den menschlichen Körper gefährlich sind, ist bisher noch ungeklärt. Jedoch kann mit Hilfe einer umweltfreundlichen und nicht toxischen Synthese das Gefahrenpotential für den Menschen und dessen Umwelt herabgesetzt werden.

Die stromlose Metallabscheidung hat sich in den letzten Jahren in der Forschungswelt der Nanotechnologie etabliert. Die Methode bietet die Möglichkeit auf einfachem Wege gezielt zum Beispiel Metall Nanoröhren zu synthetisieren und deren Morphologie und Zusammensetzung zu bestimmen. Von Bedeutung ist bei diesen Synthesen die optimale Abscheidungslösung zu entwickeln, die eine heterogen-autokatalysierte Nukleation auf einem formgebenden Material gewährleistet.

Die sehr guten Eigenschaften von Metall Nanoröhren in der Katalyse, Sensorik oder Medizin bieten ein attraktives Feld für deren Anwendung. Die Nachteile der Metall Nanoröhren, die über die Methode der stromlosen Metallabscheidung erzielt wurden, sind die nicht umweltfreundlichen und giftigen Chemikalien, sowie das Außenvorlassen von Abfallproduktion und Energieeffizienz.

Die Modernisierung der stromlosen Metallabscheidung unter der Betrachtung der *12 Prinzipien der Grünen Chemie* wurde in dieser Arbeit verfolgt und eine grüne Synthese von Gold, Palladium und Platin Nanoröhren wurde entwickelt. Diese Aufgabe beinhaltete nicht nur die Entwicklung von Abscheidungslösungen für deren Synthese, sondern auch eine Erneuerung und Optimierung der Sensibilisierungs- und Aktivierungslösung. Anhand von ausgewählten Reaktionen wurden die unterschiedlichen Metall Nanoröhren auf deren Einsetzbarkeit in Anwendungen getestet.

In dieser Arbeit wurde anhand der Ergebnisse gezeigt, dass es für die Synthese von Metall Nanoröhren keiner umweltschädlichen und giftigen Chemikalien bedarf. Mit Hilfe von sogenannten schwachen Komplexbildnern und Reduktionsmitteln ist es möglich, die theoretischen Grundlagen der stromlosen Metallabscheidung umzusetzen. Hierzu zählen die Stabilität der Abscheidungslösung, die langsame Reaktionsgeschwindigkeit und eine Steuerung der Morphologie der Nanoröhren. Die Schwierigkeit in der Optimierung stromloser Metallabscheidungslösungen liegt in den unterschiedlichen Eigenschaften der Metalle. Die Abscheidungsparameter, wie Temperatur, pH-Wert, Reduktionsmittel und Komplexbildner, variieren von Metall zu Metall.

Die Betrachtung der entwickelten Synthesen erfüllt viele Aspekte der Grünen Chemie:

I) Giftige und umweltschädliche Substanzen konnten ersetzt werden oder deren Konzentration gering gehalten werden. In der Sensibilisierung und Aktivierung konnte das gesundheitsschädliche Methanol durch Ethanol ersetzt werden und

die Menge an Alkohol verringert werden. Komplexbildner wie Ethylendiamin oder Ammoniak in der Synthese wurden durch Aminosäuren und das umweltfreundliche EDTA ersetzt. Als Reduktionsmittel diente, anstelle von Hydrazin oder Formaldehyd, L(+)-Ascorbinsäure bzw. Vitamin C. Zum Einstellen des pH-Wertes und zum Komplexieren der Metallsalze in der Sensibilisierung und Aktivierung wurde einfacher Haushaltsessig verwendet.

II) Hinzu kommt, dass so wenig Chemikalien, wie möglich, verwendet werden und ein einziges Reduktionsmittel für alle Metalle eingesetzt werden kann. Die Wahl des Komplexbildners beschränkt sich auf zwei Chemikalien. Im Falle von Au kann der Austausch des Komplexbildners ohne weitere Bedenken erfolgen. Die Experimente der Komplexierung von Palladium ergaben, dass hier sich L(+)-Glutamin am Besten eignet, wohingegen Platin mit EDTA einen Komplex eingeht. Des Weiteren werden keine Gemische aus Komplexbildnern benötigt, um die Metalle optimal zu komplexieren.

III) Die Verwendung von wenigen Chemikalien in geringen Konzentrationen und Wasser als Lösungsmittel hält die Abfallproduktion gering. Anhand von ICP-OES Analysen konnte gezeigt werden, dass die Metallquelle fast vollständig umgesetzt werden kann, sodass in den Endlösungen nur die grünen Chemikalien vorhanden sind. Des Weiteren können alle Chemikalien ohne weitere Aufbereitungsschritte eingesetzt werden, die zu zusätzlichem Abfall führen würden.

IV) Die Reaktionen laufen bei Raumtemperatur ab, sodass keine Energie für die Reduktion des Metallkomplexes nötig ist. Lediglich eine kurze Erwärmungsphase zum Überführen des Metallsalzes in den Metallkomplex muss bei geringen Temperaturen durchgeführt werden. Die Synthesen laufen an der Atmosphäre ab, sodass in keinem Syntheseschritt Schutzgas verwendet werden muss.

V) Der einfache experimentelle Aufbau besteht lediglich aus Bechergläsern.

Die Ergebnisse der Charakterisierungen zeigen, dass durch den Austausch und das Einhalten von grünen Aspekten Metall Nanoröhren unterschiedlicher Wandstrukturmorphologien in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit erhalten werden können. In den Anwendungen zeigten sich die Au und Pd Nanoröhren als sehr effiziente Katalysatoren und konnten mit konventionellen Katalysatoren mithalten bzw. übertrafen viele in ihrer katalytischen Aktivität. In der Wasserstoffperoxid Sensorik erwiesen sich die Au Nanoröhren zusätzlich als sehr gute Alternative zu konventionellen Au Nanostrukturen. Die geschlossene Wandstruktur der Pd und Pt Nanoröhren hemmt deren katalytische Aktivität in der Umsetzung von Alkoholen zur Carbonsäuren, sodass in diesem System keine hohen Ausbeuten erzielt werden konnten.

Eine Alternative zu Pt Sensoren für die Diabetesforschung konnte durch die Au und Pd Nanoröhren nicht erhalten werden. Die Experimente zeigten jedoch, dass grüne Au Nanopartikel eine gute Sensitivität in neutralem Medium gegenüber Glucose aufweisen. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass je inhomogener die Struktur der Nanoröhren ist, desto effizienter die Detektion von Glucose ist.

Der Grund, weshalb nicht von einer kompletten grünen Synthese gesprochen werden kann, liegt an dem verwendeten formgebenden Material. Das in dieser Arbeit verwendete Templat, Polycarbonat, fällt nicht in die Kategorie der Biopolymere. Das Polycarbonat wird großtechnisch aus Bisphenol A und Phosgen hergestellt, die beide gesundheitsschädlich bzw. giftig sind. Das Produkt besitzt keine Gefahrensymbole, sodass es in Verpackungen eingesetzt wird. Die in der Literatur beschriebenen Vorgänge zur Entstehung der Templatkanäle wurde sich in dieser Arbeit zu Nutzen gemacht. Die einfache Handhabung der Polycarbonat Folie und das bekannte Wissen über dessen Verhalten ermöglichte es zunächst die 12 Prinzipien der Grünen Chemie auf die Reaktionslösungen und die Reaktionsparameter anzuwenden.

Das Ersetzen der Polycarbonat Folie durch ein bioabbaubares Polymer vervollständigte den grünen Prozess. Die umweltfreundlichere Alternative wurde Polylactid gewählt. Das Biopolymer baut sich aus dem grünen Monomer der Milchsäure zusammen. Die Eigenschaft der Abbaubarkeit und Biokompatibilität erfüllt Kriterien der *Grünen Chemie*. Die Polylactid Folie wurde mit Ionen bestrahlt, sodass latente Schadenszonen in der Folie entstanden sind. In Ätzversuchen wurde das geeignete Lösungsmittelgemisch für den Ätzprozess gefunden. Die Abscheidungsversuche zeigen, dass die Polylactid Folie gegenüber den eingesetzten Chemikalien beständig ist und keinen Einfluss auf die Reaktion nimmt.

Die stromlose Metallabscheidung ist ein etabliertes Verfahren zur gezielten Herstellung von Metall Nanostrukturen. Bisher spielten die Aspekte der Umweltfreundlichkeit, Energieeffizienz und Gefahrlosigkeit keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. Die Einführung der *12 Prinzipien der Grünen Chemie* liefert den Grundbaustein für die Überarbeitung einer Synthese. Aufbauend auf nicht toxischen Chemikalien und unter Einbezug der Müllvermeidung und Energieeinsparung sollte die alte und etablierte Methode der stromlosen Metallabscheidung neu aufgearbeitet werden und zum selben Ziel geführt werden, d. h. zu wohldefinierten Nanostrukturen. Die erhaltenen Nanostrukturen wurden mittels TEM und REM charakterisiert. Die Zusammensetzung der Nanostrukturen wurden mit EDX, XRD und XPS Messungen bestimmt. Anhand von ICP-OES Messungen konnte eine Aussage über die Effizienz der Au und Pd Reaktionen gemacht werden. Zur Vervollständigung der Arbeit wurden die Metall Nanoröhren in Sensoranwendungen, wie der Methanol und Ethanol Oxidation und der Wasserstoffperoxid Reduktion, eingesetzt. In der Reduktion von p-Nitrophenol als Modellreaktion wurden die katalytischen Eigenschaften der Au und Pd Nanoröhren getestet. Der Einsatz als Glucose Sensor der Metall Nanoröhren ist durch diese nicht erfüllbar und bedarf weiterführender Arbeiten. Die Verwendung von Polylactid als formgebendes Material hat sich als eine sehr gute Alternative ergeben und führt zu einem vollständigen grünen Reaktionsprozess. Die gewählten milden Bedingungen zur Verwirklichung der Grünen Chemie reichen jedoch nicht aus, um große Porendurchmesser bei kurzer Ätzzeit zu erhalten.

5.2 Ausblick

Die grüne Synthese von Au, Pd und Pt Nanoröhren ist der Anfang der Modernisierung. Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen konnten weitere Metall Nanostrukturen hergestellt werden. L(+)-Ascorbinsäure hat sich in den bisherigen Experimenten als Reduktionsmittel bewährt. Aus diesem Grund wurde diese als Reduktionsmittel in den weiteren Synthesen gewählt. Als Komplexbildner wurden EDTA und die Aminosäuren L(+)-Glutamin, L(+)-Lysin und L(+)-Histidin getestet. Es konnten Ag Nanopartikel (**Anhang Abbildung 6.1 (C)**) unterschiedlicher Morphologie hergestellt werden. Die Schwierigkeit in dieser Synthese liegt in der Unterdrückung der homogenen Nukleation. Die grünen Chemikalien erweisen sich als zu schwach um das Metall Ion zu komplexieren. Dies wird durch die Versuche zur Modernisierung der stromlosen Metallabscheidung von Ag und Cu deutlich. Die Metalle werden von den grünen Chemikalien nicht ausreichend komplexiert, sodass eine homogene Nukleation stattfand und zur Synthese von Cu₂O und Ag Nanopartikeln (**Anhang Abbildung 6.1 (A)** und **Anhang Abbildung 6.1 (C)**) führte. Dennoch wurde ein Ansatz gefunden, der die Synthese eines homogenen Cu₂O Films ermöglichte (**Anhang Abbildung 6.1 (B)**) und Cu₂O Nanopartikeln erzielt werden. Im Anhang sind die REM Aufnahmen der einzelnen Strukturen zu finden.

In der Nanotechnologie sind nicht nur die Au, Pd und Pt Nanostrukturen vertreten, sondern auch zahlreiche andere Metalle (Me), wie Ag Me, Cu Me, Ni Me, Co Me oder Fe Me. Die verwendeten Chemikalien in der Herstellung dieser Nanomaterialien besitzen dieselben Eigenschaften, wie die bisher vorgestellten konventionellen Abscheidungslösungen. Das Ersetzen der giftigen und umweltschädlichen Chemikalien würde den ersten Schritt für die Modernisierung der Synthese bedeuten. Die *12 Prinzipien der Grünen Chemie* können als Leitfaden dienen andere Reaktionsparameter zu verändern und einen grünen Herstellungsprozess zu kreieren.

Ein weiterer Vorteil der hier entwickelten Synthesen sind die Zusammensetzungen der einzelnen Abscheidungslösungen. Als Reduktionsmittel wird in allen Synthesen L(+)-Ascorbinsäure verwendet, lediglich die Komplexbildner variieren. Dennoch kann eine Synthese von Metall Legierungen aus den Arbeiten entstehen. Au Nanoröhren können mit unterschiedlichen Liganden hergestellt werden, sodass die Kombination mit anderen Metallen ohne Probleme möglich ist (**Tabelle 5.1**).

Tabelle 5.1: Herstellung von Legierungen mit Hilfe der grünen Chemie.

	Metall B	Gold	Palladium	Platin	Silber	Kupfer
Metall A						
Gold			Au-Pd	Au-Pt	Au-Ag	Au-Cu
Palladium		Pd-Au		Pd-Pt	Pd-Ag	Pd-Cu
Platin		Pt-Au	Pt-Pd		Pt-Ag	Pt-Cu
Silber		Ag-Au	Ag-Pd	Ag-Pt		Ag-Cu
Kupfer		Cu-Au	Cu-Pd	Cu-Pt	Cu-Ag	

Im Anhang (**Abbildung 6.2**) sind die Ergebnisse einer Pd-Au Legierung gezeigt. Anhand von EDX Übersichtsaufnahmen kann gezeigt werden. Die Vorversuche zur Herstellung von Pd-Au Legierungen haben ergeben, dass durch die Wahl des pH-Wertes gezielt gesteuert werden kann, welches Metall sich bevorzugt abscheidet. Die Erniedrigung des pH-Wertes begünstigt eine Pd Abscheidung, wobei die Erhöhung des pH-Wertes eine Au Abscheidung begünstigt. Aufgrund der Resultate kann der Gehalt des jeweiligen Metalls eingestellt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen können unterschiedliche Legierungen hergestellt werden und deren elementare Zusammensetzung bestimmt werden.

Weiterführende Experimente des Ätzverhaltens von Polylactid kann zum Aufstellen einer Abhängigkeit des Porendurchmessers mit der Ätzzeit führen. Das Ergebnis würde das Biopolymer in die Reihe der möglichen Template für die stromlose Metallabscheidung eingliedern.



6 Experimenterteil

6.1 Experimenterteil Chemikalien und Reinigungsschritte

Die stromlose Metallabscheidung reagiert sehr sensibel auf Verunreinigungen. Aus diesem Grund werden alle Glasgefäße, im Hinblick auf die durchgeführte Reaktion, mit speziellen Säuren gereinigt. Die verwendeten Glasgefäße bei Kupfer und Silber Reaktionen wurden mit HNO_3 , Gold Reaktionen mit *aqua regia* und Platin und Palladium Reaktionen mit heißer *aqua regia* gereinigt. Zusätzlich werden die gereinigten Glasgefäße in einem Alkalibad, bestehend aus Isopropanol und Kaliumhydroxid, für mehrere Tage aufbewahrt. Anschließend wurden diese mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Alle Stamm-, Reaktions- und Waschlösungen wurden mit Milli Q Wasser ($R > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) angesetzt.

Die nachfolgenden Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet:

Metal Präkursoren

Ammonium-Disulfat-Lösung (Schütz Dental GmbH, $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Au } 99.9\%$); Hexachloroplatinsäure 8 % in Wasser (Fluka, puriss. p.a.); Palladiumchlorid (sigma chemistry); Silbernitrat (Grüssing, p.a.); Zinnchlorid Dihydrat (Merck, für Synthese).

Komplexbildner

L(+) - Asparagin (Sigma Aldrich $\geq 98\%$); L(+) - Cystein (Sigma Aldrich $\geq 97\%$); EDTA (Ethyldiaminetetraacetic acid) (Fluka, puriss. p.a.); L(+) - Glutamin (Sigma Aldrich, $\geq 99.8\%$); L(+) - Histidin (Sigma Aldrich $\geq 99\%$); Kalium Natrium Tetrat Tetrahydrat (Fluka, puriss. p.a.); L(+) - Lysin Monohydrat (Roth, $\geq 98.5\%$).

Säuren, Basen und Puffer

Ammoniak 33 % in Wasser (Merck, puriss.); Essigessenz (Surig); Kaliumdihydrogenphosphat (Merck, puriss.), Natriumhydroxid 32 % in Wasser (Fluka, puriss. p.a.); Natriumdihydrogenphosphatdihydrat (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.); Natriumdihydrogenphosphatmonohydrat (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.); Trifluoressigsäure (Riedel-de Haën, $> 99\%$).

Reduktionsmittel

L(+) - Ascorbinsäure (Merck $\geq 98\%$)

Additive und Lösungsmittel

4-Nitrophenol (Fluka, puriss. p.a.); Ammoniak 33 % in Wasser (Merck puriss.) Dichloromethan (Sigma Aldrich, puriss. p.a.), Ethanol absolut (Labor Service GmbH, p.a.), Glucose (AppliChem, puriss. p. a.); Methanol (Sigma Aldrich 99.8 %); Natriumborhydrid (Merck for synthesis); Wasserstoffperoxid 30 % in Wasser (Sigma Aldrich, ACS reagent).

6.2 Grüne stromlose Metallabscheidung zur Herstellung von Nanostrukturen

6.2.1 Ionenbestrahlung von Polycarbonatfolien

Die Bestrahlung der Polycarbonat Folien erfolgte am Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt mit Au Ionen an der Experimentierstelle X0. Die verwendeten Polycarbonat Folien (Makrofol ®, Bayer Material Science AG, 30 µm Nominaldicke) wurden mit einem Durchmesser von 5,0 cm ausgestanzt, in Kunststoffhalter eingespannt und auf einem Probenschlitten montiert. Mit Hilfe des Probenschlittens war der Austausch der Proben während der Bestrahlung möglich. Die gleichmäßige Bestrahlung, die senkrecht zur Folienoberfläche erfolgt, wurde durch eine Aufweitung des Ionenstrahls sicher gestellt. Die Ionenspurdichte in den Polycarbonat-Folien wurde durch die Überwachung der Fluenz mit einem Dreifolien-detektor gewährleistet, die hier $1 \cdot 10^8 \text{ ions cm}^{-2}$ beträgt. Die Ionen verfügten über eine kinetische Energie von etwa 2,2 GeV und deren Reichweite überstieg dabei die Dicke der Folienbündel (ein Folienbündel á drei Folien).

6.2.2 Ionenbestrahlung von Polylactid

Die Bestrahlung der Polylactid Folien fand am Ion Beam Centre des Helmholtz Zentrums Dresden Rossendorf statt. Die Ionensorte waren ^{127}I Ionen. Die Polylactid Folien (EARTHFIRST®PLA Blow Clear Window Carton Film) mit einer Nominaldicke von 50 µm wurden in einem Durchmesser von 7,5 cm zurecht geschnitten. Die Ionenspurdichte in den Polylactid Folien betrug $1 \cdot 10^8 \text{ ions cm}^{-2}$. Die Ionen verfügten über eine kinetische Energie von etwa 54 MeV pro Nukleon, sodass eine Reichweite von 15 µm erzielt wurde.

6.2.3 Ionenspurätzen der bestrahlten Polycarbonat Folien

Die Ätzung der mit schweren Ionen bestrahlten Polycarbonat Folien ermöglicht eine Einstellung des gewünschten Porendurchmessern für die Herstellung von Nanoröhren. Der Ätzmechanismus wurde in **Kapitel 2.2** genauer beschrieben. Eine 6 M NaOH Lösung wurde unter Rühren mittels Thermostat auf 50 °C gebracht. Je nach gewählter Ätzzeit wurden unterschiedliche Porendurchmesser von 50 nm bis zu 1 µm erhalten. Die geätzten Polycarbonat Folien wurden gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

6.2.4 Ionenspurätzen der bestrahlten Polylactid Folien

Eine 0,5 M NaOH mit 0,5 mM MeOH Lösung wurde unter Rühren mittels Thermostat auf 30 °C gebracht. Die geätzten Polylactid Folien wurden gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

6.2.5 Sensibilisierung und Aktivierung

Die vorbehandelten Template wurden für 45 min in die Sensibilisierungslösung gegeben. Diese setzte sich aus SnCl_2 (43,5 mM) und 870 μM Essigessenz zusammen. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Wasser und Ethanol im Verhältnis 1 : 6. Anschließend wurde das sensibilisierte Templat mit Ethanol gewaschen und für 5 min in eine wässrige Lösung aus 59 mM AgNO_3 Lösung und 350 μM Essigessenz gegeben. Die aktivierte Polymer Folie wurden mit Ethanol gewaschen. In einem Kreisprozess erfolgte die mehrfache Sensibilisierung und Aktivierung der Polymer Folie, wobei die Aufenthaltsdauer in der Sensibilisierungslösung nach dem ersten Schritt auf 15 min verkürzt wurde. [255]

Die konventionelle Sensibilisierungslösung setzt sich aus SnCl_2 (42 mM) und 71 μM Trifluoressigsäure zusammen, wobei ein Gemisch aus Wasser und Methanol im Verhältnis 1 : 1 gewählt wird. Die konventionelle Aktivierungslösung beinhaltet 59 mM AgNO_3 Lösung und 230 μM Ammoniak und Wasser als Lösungsmittel. [67]

6.2.6 Grüne stromlose Gold Abscheidung

Die Reaktionslösung der Gold Abscheidung beinhaltete 0,63 mM Au(I)-Stammlösung, 16,7 mM EDTA und 83 mM L(+)-Ascorbinsäure. Der pH Wert wurde durch Zugabe von Essigessenz auf 5 eingestellt. Die Reaktion fand bei Raumtemperatur statt. Nach beendeter Reaktion wurde das Templat mit Wasser gewaschen und getrocknet. [67]

Bei der Herstellung der Reaktionslösungen für die Variation des Liganden wurde nur der Ligand ausgetauscht. Die Konzentrationen betrug für alle Aminosäuren 16,7 mM.

6.2.7 Grüne stromlose Palladium Abscheidung

Die Oxidationslösung für die Reaktion wurde unter Wärmezufuhr hergestellt. Hierfür wurden 5,45 mM PdCl_2 und 25 mM L(+)-Glutamin in Wasser und unter Wärmezufuhr gelöst. Das aktivierte Templat wurde in die Oxidationslösung gegeben und durch Zugabe von 3,3 mM L(+)-Ascorbinsäure wurde die Reaktion gestartet. Der Abscheidungsprozess fand bei Raumtemperatur statt und nach der Reaktion wurde das Templat mit Wasser gewaschen und getrocknet. [255]

6.2.8 Grüne stromlose Platin Abscheidung

Zuerst wurden 0,17 mM H_2PtCl_6 mit 10,7 mM EDTA in Wasser und unter Wärmezufuhr gelöst. Anschließend wurde das aktivierte Templat in die Reaktionslösung und 2,2 mM Ascorbinsäure gegeben. Zum Einstellen des pH Wertes auf pH 3 wurde Essigessenz verwendet. Die Reaktion fand bei Raumtemperatur statt. Nach der Abscheidung wurde das Templat mit Wasser gewaschen und getrocknet.

6.3 Cyclovoltammetrische und amperometrische Messungen

Zur Bestimmung der Reaktivität der unterschiedlichen Metall Nanostrukturen wurden die Messungen mit einem Gamry Reference 600TM Potentiostaten durchgeführt. In dem 3-Elektrodenaufbau wurde eine mit Nanostrukturen modifizierte Kohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode, eine Hg|Hg₂SO₄ (0,6 V vs. SHE) als Referenzelektrode und ein Platinnetz als Gegenelektrode verwendet. Die Potential-Scanrate bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen betrug 50 mV s⁻¹. Die Template der Nanostrukturen wurden durch Lösen mit Dichlormethan auf die Arbeitselektrode aufgebracht. Für die Untersuchung der Nanopartikel wurde eine Mischung bestehend aus 200 mL Ethanol, 7,7 µL Nafion, 2 mg PVP und 1,4 mg Nanopartikel hergestellt. Von dieser Lösung wurden 20 µL auf die Arbeitselektrode aufgebracht und bei 60 °C im Ofen getrocknet. [67]

6.3.1 Wasserstoffperoxid Sensorik

Als Elektrolyt wurde ein Phosphatpuffer (pH 7,0) bestehend aus NaH₂PO₄ H₂O und Na₂H₂PO₄ 2H₂O verwendet. Die Messungen wurden in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt und zusätzlich wurden alle Lösungen vor Beginn der Messung 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Mit einem Magnetrührer wurde die Elektrolytlösung zum konvektiven Transport während der amperometrischen Messungen auf Stufe 3 gerührt. Die Amperometrie wurde bei definierten Potentialen (vgl. **Abschnitt 2.7.1**) vs. Hg|Hg₂SO₄ mit Zugabe von 20 µL H₂O₂ Lösungen (Konzentration variiert von 0,25 mM bis 500 mM) alle 60 s durchgeführt. [67]

6.3.2 Ethanol Oxidation

Die aktive Oberflächenbestimmung der Pd Nanostrukturen erfolgte in einer 0,5 M H₂SO₄ Lösung in einem Potentialbereich zwischen -0,65 V und 0,7 V vs. Hg|Hg₂SO₄. Zur Bestimmung der elektrochemischen Aktivität der Pd Nanostrukturen gegenüber EtOH wurde als Elektrolyt 1 M KOH Lösung verwendet. Die Konzentrationen an EtOH betrugen 0,5 M und 1 M. Die Cyclovoltammogramme wurden in dem Potentialbereich zwischen -1,1 V und -0,3 V vs. Hg|Hg₂SO₄ aufgenommen.

6.3.3 Methanol Oxidation

Die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Pt Nanostrukturen erfolgte in einer 0,5 M H₂SO₄ Lösung. Der gewählte Potentialbereich lag bei -0,65 V und 0,7 V vs. Hg|Hg₂SO₄ (0,6 V vs. SHE). Die cyclovoltammetrische Untersuchung der katalytischen Aktivität der Pt Nanostrukturen bezogen auf MeOH wurden bei -1,1 V und -0,25 V vs. Hg|Hg₂SO₄ (0,6 V vs. SHE). Als Elektrolyt wurde eine 1 M KOH Lösung verwendet. Die Konzentration an MeOH betrug 1 M.

6.4 Glucose Sensorik

Zur Bestimmung der Reaktivität der Au und Pd Nanostrukturen wurden die Messungen mit einem Gamry Reference 600TM Potentiostaten durchgeführt. In dem 3-Elektrodenaufbau wurde eine mit Nanostrukturen modifizierte Kohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode, eine Hg|Hg₂SO₄ (0,6 V vs. SHE) als Referenzelektrode und ein Platinnetz als Gegenelektrode verwendet. Die Scanrate bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen betrug 50 mV s⁻¹. Die Template der Nanostrukturen wurden durch Lösen mit Dichlormethan auf die Arbeitselektrode aufgebracht.

Als Elektrolyt wird zum einen ein Phosphatpuffer (pH 7,4) bestehend aus KHPO₄ · H₂O und Na₂H₂PO₄ · 2H₂O und zum anderen eine 1 M NaOH Lösung verwendet. Mit einem Magnetrührer wird die Elektrolytlösung zum konvektiven Transport während der amperometrischen Messungen auf Stufe 3 gerührt. Die Amperometrie wird bei definierten Potentialen (vgl. **Abschnitt 3.2**) vs. Hg|Hg₂SO₄ mit Zugabe von 20 µL H₂O₂ Lösungen (Konzentration variiert von 10 mM bis 500 mM) alle 50 s durchgeführt.

6.5 Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel umfasst die in dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden, sowie die Probenpräparation und Messvorgänge.

6.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Qualität der Nanostrukturen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Hierfür wurde das Rasterelektronenmikroskop der Firma Philips des Models XL 30 FEG verwendet, wobei eine Beschleunigungsspannung von 25 kV gewählt wurde. An dieses gekoppelt befindet sich das verwendete EDX (EDAXTM DX4).

Da für die Analyse der Nanostrukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie Polymere und organische Moleküle schädlich gegenüber dem Gerät sind und der Kontrast durch diese herabgesetzt wird, wurde das Polymer entfernt. So wurde sichergestellt, dass keine Verunreinigungen in die Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops gelangen. Für die Probenvorbereitung wurde ein Stück des synthetisierten Templates, das sich auf dem beschichteten Siliciumwafer befindet, in Dichlormethan (PC) bzw. NaOH (PLA) gelegt. Durch Wegnahme und erneute Zugabe der Lösungsmittel wurden die organischen Moleküle entfernt.

6.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Messungen ausgewählter Proben wurde in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet der Geomaterialwissenschaften (Dr. Stefan Lauterbach, Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe) von Ulrike Kunz (Fachgebiet Physikalische Metallkunde) an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Hierfür wurde das Mikroskop FEI CM 20 mit einem LaB₆-Emitter verwendet. Die Nanoröhren wurden als Mikrotom-Dünnschnitte vermessen. Die synthetisierten Nanostrukturen wurden in Harz (Araldit 502 ©) eingebettet und anschließend 10 Stunden bei 60 °C ausgehärtet. Die 70 nm dicke Schnitte wurden mit einem Reichert Ultracut E Ultramikrotom hergestellt und auf einem TEM-Netz aus Kupfer befestigt. Alle TEM-Messungen erfolgten bei 200 kV Beschleunigungsspannung.

6.5.3 UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis Messungen wurden mit einem Zweistrahl-Spektrometer der Firma Perkin Elmer Lambda 900 im Arbeitskreis von Prof. Schneider an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Diese Methode wurde verwendet, um den zeitlichen Umsatz einer katalysierten p-Nitrophenol Reduktion mittels Natriumborhydrid zu verfolgen.

Der Versuchsaufbau für die Nachweisreaktion beinhaltet ein Nucleopore ® Zellfiltrations-Set, dessen Filtrationsfolie durch eine Nanoröhren Membran ausgetauscht wurde. Die Nanoröhren Membran wurden aus einer ionenbestrahlten Templatvorlage hergestellt, deren Porengröße durch Nachätzung auf mindestens 500 nm eingestellt wurden.

Die Reaktionslösung von 10 mL wurde in gleichen Zeitabständen durch die Nanoröhren Membran geleitet und die

Lösungen wurden gesammelt. Anschließend wurden sie in Quarzglasküvetten gefüllt und gegen eine mit Wasser gefüllte Küvette vermessen. Da es bei der Zersetzung von NaBH_4 zur Gasentwicklung kommt und diese die Messung stören können, wurde eine schnelle Abtastrate von 488,25 nm/min gewählt. Der untersuchte Wellenlängenbereich lag zwischen 250 nm und 500 nm.

Die Konzentrationen der Reaktionslösung für die Au Katalysatorversuche betrug 0,05 mM für p-Nitrophenol und 15 mM für NaBH_4 . Im Falle des Pd Katalysators wurde eine Konzentration von 0,0071 mM für p-Nitrophenol und 15 mM für NaBH_4 gewählt. [255]

6.5.4 Cyclische Voltammetrie (CV)

Die Messungen wurden mit Hilfe der Messapparatur Reference 600 potentiostat (Gamry Instruments) durchgeführt. Hierbei wurde ein 3-Elektrodenaufbau gewählt. Als Arbeitselektrode fungierte eine Kohlenstoff-Elektrode, die mit den synthetisierten Nanostrukturen modifiziert werden. Die Referenz-Elektrode ist eine $\text{Hg}|\text{HgSO}_4$ (0.682 V vs. SHE) und als Gegen-Elektrode dient ein Platin-Netz. Die Temperatur des jeweiligen Elektrolyten wurde mit Hilfe eines Thermostats auf 25 °C gehalten. Je nach Messmethode wurden folgende Veränderungen beachtet:

- Bei der Detektion von H_2O_2 wurde der Elektrolyt vorher mit Stickstoff für 30 Minuten gespült.
- Die Detektion von Glucose erfolgt an Luft.

Während der Durchführung der Cyclovoltammetrie wurde der Elektrolyt nicht gerührt.

6.5.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Messung der Proben erfolgte an einem Seifert PTS 3003 Diffraktometer bei 40 mA und 40 kV. Die Cu Anode und der Röntgenstrahlspiegel befinden sich auf der einen Seite, wobei sich der Kollimator und Graphit Monochromator auf der anderen Seite befinden. Durch den Aufbau wird die Trennung der Cu K_α Strahlung gewährleistet. Die gemessenen Proben wurden eingebettet in dem Templat gemessen.

6.5.6 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Methode der optischen Emissionsspektrometrie wurde für die Analyse der Umsetzungsqualität von grünen Reduktionsmitteln verwendet. Die Messungen wurden von Renate Benz (Materialanalytik, Technische Universität Darmstadt) mit einem Perkin Elmer Optima 3000 Spektrometer durchgeführt. Die Proben bestanden aus 5 mL der zu untersuchenden Abscheidungsbadlösung, die mit 3 mL *aqua regia* versetzt und 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt wurden. Das Erhitzen der Lösung diente zur Entfernung von organischen Rückständen in der Lösung. Als Referenzprobe dienten 5 mL Milli-Q Wasser und 3 mL *aqua regia*.

6.5.7 Röntgenphotonenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotonenspektren wurden an einem Casa XPS System mit einer Specs XR50M Al K_{α} Quelle und einem hemispherischen Specs Phaibos 150 Analysator bei einem festgelegten Analysator Transmissionsmodus gemessen. Die hochauflösenden Spektren wurden bei einer Energie von 5 eV aufgenommen. Die Proben wurden eingebettet im Templat analysiert. Die resultierenden Spektren wurden auf das Kohlenstoff Signal normiert.

6.5.8 Wellenlängen dispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (WD-RFA)

Die beschichteten Biotemplate wurden am wellenlängen dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer AXS S8 Tiger der Firma Bruker am Fachbereich der Biologie von Herrn Laskowski gemessen. Die Proben wurden ohne weitere Vorbereitung in die Probenbehälter eingespannt und vermessen.



Literaturverzeichnis

- [1] M. Hasselmann und M. Oetken: *Versuche zu Lithium-Ionen-Akkus*. Chem. Unserer Zeit, 48:102–113, 2005.
- [2] U. Schubert: *Die Rolle der Chemie in der Nanotechnologie*. Chem. Unserer Zeit, 39:3, 2005.
- [3] S. Becht, S. Ernst, R. Bappert und C. Feldmann: *Do-it-yourself! Nanomaterialien zum Anfassen*. Chem. unserer Zeit, 44:14–23, 2010.
- [4] C. Ronning und D. Schwen: *Eindimensionale Materialien aus Halbleitern Nanodrähte, Nanosägen, Nanospiralen*. Phys. Unserer Zeit, 37:34–40, 2006.
- [5] F. Henkler, T. Tralau, J. Tentschert, C. Kneuer, A. Hasse, T. Platzek, A. Luch und M. E. Götz: *Risk assessment of nanomaterials in cosmetics: a European union perspective*. Arch Toxicol., 86:1641–1646, 2012.
- [6] A. Riss und O. Diwald: *Gestalten in der Nanowelt Partikel Morphologien und Festkörper-Eigenschaften*. Chem. Unserer Zeit, 43:84–92, 2006.
- [7] U. Schubert: *Die Rolle der Chemie in der Nanotechnologie*. Chem. Unserer Zeit, 39:3, 2005.
- [8] M. R. Wiesner, G. V. Lowry, P. Alvarez, D. Dionysiou und P. Biswas: *Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials*. Environmental Science and Technology, 15:4336–4345, 2006.
- [9] N. Singh, B. Manshian, G. J. S. Jenkins, S. M. Griffiths, P. M. Williams, T. G. G. Maffei, C.J. Wright und S. H. Doak: *NanoGenotoxicology: The DNA damaging potential of engineered nanomaterials*. Biomaterials, 30:3891–3914, 2009.
- [10] A. A. Keller, S. McFerran, A. Lazareva und S. Suh: *Global life cycle releases of engineered nanomaterials*. J. Nanopart. Res., 15:1692 (17pp), 2013.
- [11] F. Gottschalk und B. Nowack: *The release of engineered nanomaterials to the environment*. J. Environ. Monit., 13:1145–1155, 2011.
- [12] S.-J. Yu, Y.-G. Yin und J.-F. Liu: *Silver Nanoparticles in the environment*. Environ. Sci.: Processes Impacts, 15:78–92, 2013.
- [13] E. Bakker und Telting-Diaz, M.: *Electrochemical Sensors*. Anal. Chem., 74:2781–2800, 2002.
- [14] R. Bogue: *Nanosensors: a review of recent progress*. Sensor Review, 28:12–17, 2008.
- [15] K. Lüdtkke-Buzug: *Von der Synthese zur klinischen Anwendung Magnetische Nanopartikel*. Chem. unserer Zeit, 46:32–39, 2012.
- [16] C. Hamon, S. Novikov, . Scarabelli, L. Basabe-Desmonts und L. M. Liz-Marzán: *Hierarchical Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Patterned Plasmonic Nanostructures*. ACS Nano, 8:10694–10703, 2014.

-
- [17] P. Couvreur: *Nanoparticles in drug delivery: Past, present and future*. Advanced Drug Delivery Reviews, 65:21–23, 2013.
- [18] L. Vigdeman und E. R. Zubarev: *Therapeutic platforms based on gold nanoparticles and their covalent conjugates with drug molecules*. Advanced Drug Delivery Reviews, 65:663–676, 2013.
- [19] S. H. Bakhru, S. Furtado, A. P. Morello und E. Mathiowitz: *Oral delivery of proteins by biodegradable nanoparticles*. Advanced Drug Delivery Reviews, 65:811–821, 2013.
- [20] P. T. Anastas und N. Eghbali: *Green Chemistry: Principles and Practice*. Chem. Soc. Rev, 39:301–312, 2009.
- [21] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren und P. T. Anastas: *Green Chemistry: Science and Politics of Change*. Science, 297(5582):807–810, 2002.
- [22] R. A. Sheldon: *E factor, green chemistry and catalysis: an odyssey*. Chem. Commun., 29:3352–3365, 2008.
- [23] D. Nath und P. Banerjee: *Green nanotechnology- A new hope for medical biology*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 36:997–1014, 2013.
- [24] N. Roy, A. Gaur, A. Jain, S. Bhattacharya und V. Rani: *Green synthesis of silver nanoparticles: An approach to overcome toxicity*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 36:807–812, 2013.
- [25] S. K. Das und A. B. Mandal: *Green synthesis of nanomaterials with special reference to environmental and biomedical applications*. Current Science, 11:1999–2002, 2015.
- [26] R. Eluri und B. Paul: *Synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction: mechanistic study and continuous flow synthesis*. J. Nanopart. Res., 14:800–814, 2012.
- [27] M. Y. Rafique, L. Pan, Q. Javed, M. Z. Iqbal und L. Yang: *Influence of NaBH_4 on the size, composition, and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by hydrothermal method*. J. Nanopart. Res., 14:1189–1201, 2012.
- [28] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens und B. Chaudret: *Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods*. Environ. Sci.: Processes Impacts, 15:78–92, 2013.
- [29] Z. Yang, M. Cavalier, M. Walls, P. Bonville, I. Lisiecki und M.-P. Pileni: *A Phase-Solution Annealing Strategy to Control the Cobalt Nanocrystal Anisotropy: Structural and Magnetic Investigations*. J. Phys. Chem. C, 116:15723–15730, 2012.
- [30] N. J. S. Costa, M. Guerrero, V. Collière, È. Teixeira-Neto, R. Landers, K. Philippot und L. M. Rossi: *Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocrystals*. ACS Catalysis, 4:1735–1742, 2014.
- [31] K. Quester, M. Avalos-Borja und E. Castro-Longoria: *Biosynthesis and microscopic study of metallic nanoparticles*. Micron, 54-55:1–27, 2013.

-
- [32] H. Duan, D. Wang und Y. Li: *Green chemistry for nanoparticle synthesis*. Chem. Soc. Rev., 44:5778–5792, 2015.
- [33] J. K. Sharma, M. S. Akhtar, S. Ameen, P. Srivastava und G. Singh: *Green synthesis of CuO nanoparticles with lead extract for Calotropis gigantea and its dye-sensitized solar cells applications*. Journal of Alloys and Compounds, 632:321–325, 2015.
- [34] S. S. Lee, H. Bai, Z. Liu und D. D. Sun: *Green Approach for Photocatalytic Cu(II)-EDTA Degradation over TiO₂: Toward Environmental Sustainability*. Environ. Sci. Technol., 49:2541–2549, 2015.
- [35] M. Wirtz, S. Yu und C. R. Martin: *Template synthesized gold nanotube membranes for chemical separation and sensing*. Analyst, 127:871–879, 2002.
- [36] F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger: *Multiple activation of ion track etched polycarbonate for the electroless synthesis of metal nanotubes*. Appl. Phys. A, 105:847–854, 2011.
- [37] F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Scoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger: *Electroless synthesis of platinum and platinum-rhodium nanotubes and their application in methanol oxidation*. J. Mater. Chem., 21:6286–6291, 2011.
- [38] F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger: *Impact of Specifically Adsorbing Anions on the Electroless Growth of Gold Nanotubes*. Journal of Nanomaterials, 2012:104748 (10p), 2012.
- [39] W. Luther und G. Bachmann: *Nanomaterialien: Neue Werkstoffe*. Technischer Bericht, Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2009.
- [40] R. F. Service: *Nanotechnology grows up*. Science, 304:1732–1734, 2004.
- [41] L. L. Bergeson: *Sustainable Nanomaterials: Emerging Governance Systems*. ACS Sustainable Chem. Eng., 1:724–730, 2013.
- [42] G. Lövestam, H. Rauscher, G. Roebben, B. S. Klüttgen, N. Gibson, J.-P. Putaud und H. Stamm: *Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes (JRC Reference Report)*. Technischer Bericht, European Commission Joint Research Center (JRC), 2010.
- [43] J. Hannon und M. Westeren: *Was ist ein "Nanomaterial"? Europäische Kommission legt erstmals gemeinsame Definition vor*. Technischer Bericht, Europäische Kommission - Pressemitteilung IP/11/1202, 2011.
- [44] G. M. Whitesides: *Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry*. small, 1(2):172–179, 2005.
- [45] D. Astruc, F. Lu und J. R. Aranzaes: *Nanopartikel als regenerierbare Katalysatoren - an der Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse*. Angew. Chem., 117:8062–8083, 2005.
- [46] F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz und A. Wokaun: *Nanopartikel in der Energietechnik - Beispiele aus der Elektrochemie und Katalyse*. Angew. Chem., 117:2228–2248, 2005.
-

-
- [47] P. G. Bruce, B. Scarosati und J.-M. Tarascon: *Nanomaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien*. Angew. Chemie, Seiten 2972–2989, 2008.
- [48] D. Vollath: *Nanoparticles - Nanocomposites - Nanomaterials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Berlin, Heidelberg, 1. Auflage, 2013.
- [49] S. Zhang: *Building from the bottom up*. Elsevier Science Ltd Materialstoday, 1369 7021:20–27, 2003.
- [50] E. C. Dreaden, L. A. Austin, M. A. Mackey und M. A. El-Sayed: *Size matters: gold nanoparticles in targeted cancer drug delivery*. Ther Deliv., 3:457–478, 2012.
- [51] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy und M. A. El-Sayed: *The golden age: gold nanoparticles for biomedicine*. Chem. Soc. Rev., 41:2740–2779, 2011.
- [52] S. Ye, G. Marston, J. R. McLaughlan, D. O. Sigle, N. Ingram, S. Freear, J. J. Baumberg, R. J. Bushby, A. F. Markham, K. Critchley, P. L. Coletta und S. D. Evans: *Engineering Gold Nanotubes with Controlled Length and Near-Infrared Absorption for Theranostic Applications*. Adv. Funct. Mater., 25:2117–2127, 2015.
- [53] M. J. Mulvihill, E.S. Beach, J. B. Zimmerman und P. T. Anastas: *Green Chemistry And Green Engineering: A Framework for Sustainable Technologie Development*. Annu. Rev. Environ. Resour., 36:271–293, 2011.
- [54] B. M. Trost: *The atom economy-a search for synthetic efficiency*. Science, 254(5037):1471–1477, 1991.
- [55] R. A. Sheldon: *The E Factor: fifteen years on*. Green Chem., 9:1273–1283, 2007.
- [56] R. A. Sheldon: *Green Solvents for sustainable organic synthesis: state of the art*. Green Chem., 7:267–278, 2005.
- [57] D. J. C. Constable, A. D. Curzons und V. L. Cunningham: *Metrics to 'green' chemistry- which are the best?* Green Chem., 4:521–527, 2002.
- [58] K. Alfons, J. Colberg, P. J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T. A. Johnson, H. P. Kleine, C. Knight, M. A. Nagy, M. A. Perry und M. Stefaniak: *Green Chemistry tolls to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation*. Green Chem., 10:31–36, 2007.
- [59] A. E. Schwarz: *Green Dreams of Reason. Green Nanotechnology Between Visions of Excedd and Control*. Nanoethics, 3:109–118, 2009.
- [60] P. W. Atkins und J. de Paula: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 4. Auflage, 2006.
- [61] K. Roth: *Die Chemie der schillernden Scheiben: CD, DVD & Co*. Chemie unserer Zeit, 41:334–345, 2007.
- [62] P. Apel: *Track etching technique in membrane technology*. Radiation Measurements, 34:559–566, 2001.
- [63] R. L. Fleischer, P. B. Orice und R. M. Walker: *Nuclear tracks in solids- principles applications*. University of California Press, Berkeley and Los Angeles, California, 1. Auflage, 1975.

-
- [64] E. Ferain und R. Legras: *Track-etch templates designed for micro- and nanofabrication*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 208:115–122, 2003.
- [65] Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Jin, J. Liu, M. Hou und Q. Zhang: *Swift heavy ion induced amorphisation and chemical modification in polycarbonate*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 209:188–193, 2003.
- [66] E. Ferain und R. Legras: *Heavy ion tracks in polycarbonate. Comparision with a heavy ion irradiated model compound (diphenyl carbonate)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 82:539–548, 1993.
- [67] E.-M. Felix, F. Muench und W. Ensinger: *Green plating of high aspect ratio gold nanotubes and their morphology-dependent performance in enzyme-free peroxide sensing*. RSC Advances, 4:24504–24510, 2014.
- [68] F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger: *Fabrication of porous rhodium nanotube catalysts by electroless plating*. J. Mater. Chem., 22:12784–12791, 2012.
- [69] F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger: *Ligand-optimized electroless synthesis of silver nanotubes and their activity in the reduction of 4-nitrophenol*. Nanotechnology, 22:415602, 2011.
- [70] R. Schlögl: *Heterogene Katalysatoren - fundamental betrachtet*. Angew. Chemie, 127:3531–3589, 2015.
- [71] H.-J. Wernicke und R. W. Fischer: *Perspektiven industrieller Katalyse - Die Zukunft gestalten*. Chemie Ingenieur Technik, 78:825–834, 2006.
- [72] G.-M. Schwab: *Methoden der Katalyse-Forschung*. Chemie-Ing.-Techn., 39:1191–1197, 1967.
- [73] S. Schauermann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda und H.-J. Freund: *Katalytische Aktivität und Vergiftung spezifischer aktiver Zentren von Metall-Nanopartikeln auf Trägern*. Angew. Chemie, 114:2643–2646, 2002.
- [74] D. Widmann und J. Behm: *Aktiver Sauerstoff auf einem Au/TiO₂-Katalysator – Bildung, Stabilität und Aktivität für die CO-Oxidation*. Angew. Chemie, 123:10424–104285, 2011.
- [75] P. Albers: *Charakterisierung von Katalysatoren*. Chemie Ingenieur Technik, 78:835–849, 2006.
- [76] M. Röper: *Homogene Katalyse in der chemischen Industrie*. Chem. Unserer Zeit, 40:126–135, 2006.
- [77] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter: *Basiswissen Physikalische Chemie*. Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 4. Auflage, 2010.
- [78] M. Bearns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken und A. Renken: *Technische Chemie: Lehrbuch*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Berlin, Heidelberg, 1. Auflage, 2006.

-
- [79] S. Shylesh, V. Schünemann und W. R. Thiel: *Magnetisch abtrennbare Nanokatalysatoren: Brücken zwischen homogener und heterogener Katalyse*. Angew. Chemie, 122(20):3504–3537, 2010.
- [80] I. X. Green, W. Tang, M. Neurock und J. T. Yates Jr: *Spectroscopic Observation of Dual Catalytic Sites During Oxidation of Co on a Au/TiO₂ Catalyst*. Science, 333:736–739, 2011.
- [81] G. Guillena, D. J. Ramón und M. Yus: *C-C-Kupplungen mit Alkoholen als Elektrophilen: der Wasserstoff-Autotransfer*. Angew. Chem., 119:2410–2416, 2007.
- [82] S. Luidold und H. Antrekowitsch: *Wasserstoff- ein Reduktionsmittel mit Zukunft Teil 3: Neue Entwicklung bei der Wasserstoffreduktion*. BHM, 154(7):309–313, 2009.
- [83] P. Heinzerling: *Farbige Silberkolloide*. ChemKon, 19:33–36, 2005.
- [84] N. Phromviyo, E. Swatsitang und A. Compoosor: *Effect of a surface stabilizer on the formation of polyoxalate nanoparticles and their release profiles*. Vacuum, 107:208–212, 2014.
- [85] R. M. Anderson, D. F. Yancey, J. A. Loussaert und R. M. Crooks: *Multistep Galvanic Exchange Synthesis Yielding Fully Reduced Pt Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles*. Langmuir, 30:15009–15015, 2014.
- [86] N. Rozik, M. Antonietti, J. Yuan und K. Tauer: *Polymerized Ionic Liquid as Stabilizer in Aqueous Emulsion Polymerization Enables a Hydrophilic-Hydrophobic Transition during Film Formation*. Macromolecular Rapid Communications, 34(8):665–671, 2013.
- [87] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu und M. Ballauff: *Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions*. Chem. Soc. Rev., 41:5577–5587, 2012.
- [88] J. Wang, X.-B. Zhang, Z.-L. Wang, L.-M. Wang, W. Xing und X. Liu.: *One-step and rapid synthesis for "clean and monodisperse dendritic Pt nanoparticles and their high performance toward methanol oxidation and p-nitrophenol reduction*. Nanoscale, 4:1549–1552, 2012.
- [89] S. Carregal-Romero, J. Pérez-Juste, P. Hervés, L. M. Liz-Marzán und P. Mulvaney: *Colloidal Gold-Catalyzed Reduction of Ferrocyanate(III) by Borohydride Ions: A Model System for Redox Catalysis*. Langmuir, 26:1271–1277, 2010.
- [90] S. J. Hoseini, M. Rashidi und M. Bahrami: *Platinum nanostructures at the liquid-liquid interface: catalytic reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol*. J. Mater. Chem., 21:16170–16176, 2011.
- [91] B. Baruah, G. J. Gabriel, M. J. Akbashev und M. E. Boohar: *Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries*. Nature, 407:496–499, 2000.
- [92] Y. Imura, K. Tsujimoto, C. Morita und T. Kawai: *Preparation and Catalytic Activity of Pd and Bimetallic Pd-Ni Nanowires*. Langmuir, 30:1632–1638, 2014.
- [93] P. Zhang, Y. Sui, G. Xiao, Y. Wang, C. Wang, B. Liu, G. Zou und B. Zou: *Facile fabrication of faceted copper nanocrystals with high catalytic activity for p-nitrophenol reduction*. J. Mater. Chem. A, 1:4099–4104, 2013.

-
- [94] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mel und M. Ballauff: *Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes*. J. Phys. Chem. C, 114:8814–8820, 2010.
- [95] S. Gu, S. Wunder, Y. Lu, M. Ballauf, R. Fenger, K. Rademann, B. Jaquet und A. Zacccone: *Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles*. J. Phys. Chem. C, 118:18618–18625, 2014.
- [96] D. Wei, M. J. A. Bailey, P. Andrew und T. Ryhänen: *Electrochemical biosensors at the nanoscale*. Lab Chip, 9:2123–2131, 2009.
- [97] M. G. Lines: *Nanomaterials for practical functional uses*. Journal of Alloys and Compounds, 449:242–245, 2008.
- [98] S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin, A. V. El'skaya, C. Martelet und Jaffrezic-Renault, N.: *Enzyme biosensors based on ion-selective field-effect transistors*. Analytica Chimica Acta, 568:248–258, 2006.
- [99] K. Risveden, J. F. Pontén, N. Calander, M. Willander und B. Danielsson: *The region ion sensitive field effect transistor a novel bioelectronic nanosensor*. Biosensors and Bioelectronics, 22:3105–3112, 2007.
- [100] M. M. Dimos und G. J. Blanchard: *Evaluating the Role of Pt and Pd Catalyst Morphology on Electrocatalytic Methanol and Ethanol Oxidation*. J. Phys. Chem., 114:6019–6026, 2010.
- [101] Y.-H. Qin, Y. Zhuang, R.-L. Lv, T.-L. Wang, W.-G. Wang und C.-W. Wang: *Pd nanoparticles anchored on carbon-doped TiO₂ nanocoating support for ethanol electrooxidation in alkaline media*. Electrochimica Acta, 154:77–82, 2015.
- [102] X. He und C. Hu: *Building three-dimensional Pt catalysts on TiO₂ nanorod arrays for effective ethanol electrooxidation*. Journal of Power Sources, 196:3119–3123, 2011.
- [103] M. Delveaux, A. Walcarius und Demoustier-Champagne, S.: *Electrocatalytic H₂O₂ amperometric detection using gold nanotube electrode ensembles*. Analytica Chimica Acta, 525:221–230, 2004.
- [104] L. Hu, Y. Yuan, Zhang L., J. Zhao, S. Majeed und G. Xu: *Copper nanoclusters as peroxidase mimetics and their applications to H₂O₂ and glucose detection*. Analytica Chimica Acta, 762:83–86, 2013.
- [105] M. Hasan, S. B. Newcomb, J. F. Rohan und K. M. Razeeb: *Ni nanowire supported 3D flower-like Pd nanostructures as an efficient electrocatalyst for electrooxidation of ethanol in alkaline media*. Journal of Power Sources, 218:148–156, 2012.
- [106] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga und Y.-S. Park: *Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reiteration of its mechanism through combined cyclic-voltammetric electrochemical quartz-crystal nanobalance and Auger electron spectroscopy measurements*. Electrochimica Acta, 48:1451–1459, 2004.
- [107] T. Chierchie und C. Mayer: *Structural Changes of Surface Oxide Layers on Palladium*. J. Electroanal. Chem., 135:211–220, 1982.
- [108] D. Chen, Q. Tao, L. W. Liao, S. X. Liu, Chen Y. X. und S. Ye: *Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes*. Electrochimica Acta, 56:207–219, 2011.

-
- [109] M. Wang, X. Song, Q. Yang, H. Hua, S. Dai, C. Hu und D. Wei: *Pt nanoparticles supported on graphene three-dimensional network structure for effective methanol and ethanol oxidation*. Journal of Power Sources, 273:624–630, 2015.
- [110] J.-M. Léger: *Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysis*. Journal of Applied Electrochemistry, 31:767–771, 2001.
- [111] P. Kurzweil: *Brennstoffzellentechnik Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2. Auflage, 2013.
- [112] H. Zhang, C. Hu, X. He, L. Hong, G. Du und Y. Zhang: *Pt support of multidimensional active sites and radial channels formed by Sn₂ flower-like crystals for methanol and ethanol oxidation*. Journal of Power Sources, 196:4499–4505, 2011.
- [113] Z. Liu, B. Zhao, C. Guo, Y. Sun, Y. Shi, H. Yang und Z. Li: *Carbon nanotube/raspberry hollow Pd nanosphere hybrids for methanol, ethanol, and formic acid electro-oxidation in alkaline media*. Journal of Colloid and Interface Science, 351:233–238, 2010.
- [114] Z. X. Liang, T. S. Zhao, J. B. Xu und L. D. Zhu: *Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media*. Electrochimica Acta, 54:2203–2208, 2009.
- [115] J.-H. Choi, K.-W. Park, L.-S. Park, W.-H. Nam und Y.-E. Sung: *Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts*. Electrochimica Acta, 50:787–790, 2004.
- [116] K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee und Y.-E. Sung: *Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation*. J. Phys. Chem. B, 106:1869–1877, 2002.
- [117] M. Watanabe und S. Motoo: *Electrocatalysis by ad-atoms Part III enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms*. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 60:275–283, 1975.
- [118] A.-N. Kawde, M. Aziz, N. Baig und Y. Temerk: *A facile fabrication of platinum nanoparticle-modified graphite pencil electrode for highly sensitive detection of hydrogen peroxide*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 740:68–74, 2015.
- [119] S. Neill, R. Desikan und J. Hancock: *Hydrogen peroxide signalling*. Current opinion in Plant Biology, 5:388–395, 2002.
- [120] A. F. Holleman und E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter Verlag, Berlin, 101 Auflage, 1995.
- [121] M. Jamal, H. Hasan, A. Mathewson und K. M. Razeeb: *Non-Enzymatic and Highly Sensitive H₂O₂ Sensor Based on Pd Nanoparticle Modified Gold Nanowire Array Electrode*. J. Electrochem. Soc., 159:B825–B829, 2012.

-
- [122] X. Zhang, H. Wang, L. Bourgeois, R. Pan, D. Zhao und P. A. Webley: *Direct electrodeposition of gold nanotube arrays for sensing applications*. J. Mater. Chem., 18:463–467, 2008.
- [123] A. A. Karyakin und E. E. Karyakina: *Prussian Blue-based 'artificial peroxidase' as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors*. Sensor and Actuators B, 57:268–273, 1999.
- [124] J. Xu, F. Shang, J. H. T. Luong, K. M. Razeeb und J. D. Glennon: *Direct electrodeposition of gold nanotube arrays for sensing applications*. Biosens. Bioelectron., 25:1313–1318, 2010.
- [125] Y. Li, E. Boone und M.A. El-Sayed: *Size Effects of PVP-Pd Nanoparticles on the Catalytic Suzuki Reactions in Aqueous Solution*. Langmuir, 18:4921–4925, 2002.
- [126] K. Esumi, R. Isono und T. Yoshimura: *Preparation of PAMAM- and PPI-Metal (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol*. Langmuir, 20:237–243, 2004.
- [127] J. Zhang, S. Xu und E. Kumacheva: *Polymer Microgels: Reactors for Semiconductor, Metal, and Magnetic Nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc., 126:7908–7914, 2004.
- [128] Z. Liang, A. Sussha und F. Caruso: *Gold Nanoparticle-Based Core-Shell and Hollow Spheres and Ordered Assemblies Thereof*. Chem. Mater., 15:3176–3183, 2003.
- [129] S. S. Dash und B. G. Bag: *Synthesis of gold nanoparticles using renewable Punica granatum juice and study of its catalytic activity*. Appl. Nanosci, 4:55–59, 2014.
- [130] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad und M. Sastry: *Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract*. Biotechnol. Prog., 22:577–583, 2006.
- [131] K. Paul, B. G. Bag und K. Samanta: *Green coconut (cocos nucifera Linn) shell extract mediated size controlled green synthesis of polyshaped gold nanoparticles and its application in catalysis*. Appl Nanosci, 4:769–775, 2014.
- [132] P. Raveendran, J. Fu und S. L. Wallen: *Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc., 125:13940–13941, 2003.
- [133] P. Raveendran, J. Fu und S. L. Wallen: *A simple and "green" method for the synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles*. Green Chem., 8:34–38, 2006.
- [134] J. Stähle und E. Schweda: *Jander-Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. S. Hirtzel Verlag, Stuttgart, 16 Auflage, 2006.
- [135] N. V. Kramareva, A. Y. Stakheev, O. P. Tkachenk, K. V. Klementiev, W. Grünert, E. D. Finashina und L. M. Kustov: *Heterogenized palladium chitosan complexes as potential catalysts in oxidation reaction: study of the structure*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals, 209:97–106, 2004.
- [136] M. Adlim, M. A. Bakar, K. Y. Liew und J. Ismail: *Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 212:141–149, 2004.

-
- [137] D. Horn und J. Rieger: *Organische Nanopartikel in wässriger Phase-Theorie, Experiment und Anwendung*. Angew. Chem., 113:4460–4492, 2001.
- [138] H. O. Ali und I. R.A. Christie: *A Review of Electroless Gold Deposition Processes*. Gold Bulletin, 17:118–127, 1984.
- [139] C. R. Martin: *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*. Science, 266:1961–1966, 1994.
- [140] V. P. Menon und C. R. Martin: *Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles*. Analytical Chemistry, 67:1920–1928, 1995.
- [141] S. S. Lee, H. Bai, Z. Liu und D. D. Sun: *Green Approach for Photocatalytic Cu(II)-EDTA Degradation over TiO₂: Toward Environmental Sustainability*. ACS Environ. Sci. Technol., 49:2541–2548, 2015.
- [142] G. H. Zschornack: *Handbook of X-Ray Data*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 2007.
- [143] C. J. Brumlik, V. P. Menon und C. R. Martin: *Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical, and vacuum deposition techniques*. Journal of Materials Research, 9(5):1174–1183, 1994.
- [144] C. R. Martin: *Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials*. Chemistry of Materials, 8:1739–1746, 1996.
- [145] C. Neetzel, F. Muench, A. Schachtsiek und W. Ensinger: *Copper Nanowires, Nanotubes, and Hierarchical Nanopatterns: One-Dimensional Architectures using Ion Track Etched Templates*. Transactions of the Material Research Society of Japan, 37:213–218, 2012.
- [146] B. Aswathy, G. S. Avadhani, I. S. Sumithra, S. Suji und G. Sony: *Microwave assisted synthesis and UV-Vis spectroscopic studies of silver nanoparticles synthesized using vanillin as a reducing agent*. Journal of Molecular Liquids, 159:165–169, 2011.
- [147] D. K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G. P. Sahoo, S. P. De und A. Misra: *Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution*. Journal of Molecular Liquids, 145:33–37, 2009.
- [148] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel und C. A. Mirkin: *Gold Nanoparticles for Biology and Medicine*. Angew. Chemie. Int. Ed., 49:3280–3284, 2010.
- [149] E. Boisselier und D. Astruc: *Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity*. chem. Soc. Rev., 38:1759–1782, 2009.
- [150] A. M. Trzeciak und J. Ziolkowski: *Structural and mechanistic studies of Pd-catalyzed C-C bond formation: The case of carbonylation and Heck reaction*. Coordination Chemistry Reviews, 249:2308–2322, 2005.
- [151] F. Alonso, I. P. Beletskaya und M. Yus: *Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part:1 Heck reaction*. Tetrahedron, 61:11771–11835, 2005.
- [152] M. Steinhart, Z. Jia, A. K. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele und J. H. Wendorff: *Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies*. Adv. Mater., 15:706–709, 2003.

-
- [153] J.-J. Feng, D.-L. Zhou, H.-X. Xi, J.-R. Chen und A.-J. Wang: *Facile synthesis of porous worm-like Pd nanotubes with high electrocatalytic activity and stability towards ethylene glycol oxidation*. *Nanoscale*, 5:6754–6757, 2013.
- [154] T. Sun, Z. Zhang, C. Xiao, J. Chen, Xiao F, S. Wang und Y. Liu: *Facile and Green Synthesis of Palladium Nanoparticles-Graphene-Carbon Nanotube Material with High Catalytic Activity*. *Nature*, 3:1–6, 2013.
- [155] M. Sathishkumar, K. Sneha, I. S. Kwak, J. Mao, S. J. Tripathy und Y.-S. Yun: *Phyto-crystallization of palladium through reduction process using Cinnamom zeylanicum bark extract*. *Journal of Hazardous Materials*, 171:400–404, 2009.
- [156] L. Jia, Q. Zhang, Q. Li und H. Song: *The biosynthesis of palladium nanoparticles by antioxidants in Gardenia jasminoides Ellis: long lifetime nanocatalysts for p-nitrotoluene hydrogenation*. *Nanotechnology*, 20:385601 (10pp), 2009.
- [157] J. M. Berg, J. L. Tymoczko und L. Stryer: *Biochemie*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 7. Auflage, 2013.
- [158] T. Borkowski, A. M. Trzeciak, W. Bukowski, A. Bukowska, W. Tylus und L. Kepiński: *Palladium(0) nanoparticles formed in situ in the Suzuki-Miyaura reaction: The effect of a palladium(II) precursor*. *Applied Catalysis A: General*, 378:83–89, 2010.
- [159] N. I. Skripov, T. P. Stepanova, L. B. Belykh und F. K. Schmidt: *The Nature of Nanoparticles Formed in the System PdCl₂-Elemental Phosphorus*. *Russian Journal of General Chemistry*, 83:1021–1028, 2013.
- [160] J. P. Mathew und M. Srinivasan: *Photoelectron Spectroscopy (XPS) Studies on some Palladium Catalysts*. *Eu. Polym. J.*, 31:835–839, 1995.
- [161] F. He, J. Liu, C. B. Roberts und D. Zhao: *One-Step „Green“ Synthesis of Pd Nanoparticles of Controlled Size and Their Catalytic Activity for Trichloroethene Hydrodechlorination*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48:6550–6557, 2009.
- [162] S.-W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon und Y. W. Kim: *Synthesis of Monodisperse Palladium Nanoparticles*. *Nano Letters*, 3:1289–1291, 2003.
- [163] O. Z. Sharaf und M. F. Orhan: *An overview of fuel cell technology: Fundamentals and application*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32:810–853, 2014.
- [164] U. Lucia: *Overview on fuel cells*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30:164–169, 2014.
- [165] S. Park, H. Boo und T. D. Chung: *Electrochemical non-enzymatic glucose sensors*. *Analytica Chimica Acta*, 556:46–57, 2006.
- [166] J. Ryu, H.-S. Kim, H. T. Hahn und D. Lashmore: *Carbon nanotubes with platinum nano-islands as glucose biofuel cell electrodes*. *Biosensors and Bioelectronics*, 25:1603–1608, 2010.
- [167] K. Miyabayashi, H. Nishihara und M. Miyake: *Platinum Nanoparticles Modified with Alkylamine Derivatives as an Active and Stable Catalyst for Oxygen Reduction Reaction*. *Langmuir*, 30:2936–2942, 2014.

-
- [168] L. Q. Wang, M. Bevilacqua, J. Filippi, P. Fornasiero, M. Innocenti, A. Lavacchi, A. Marchionni, H. A. Miller und F. Vizza: *Electrochemical growth of platinum nanostructures for enhanced ethanol oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 165:185–191, 2014.
- [169] Y. Zuo, K. Cai, L. Wu, T. Li, Z. Lv, J. Liu, K. Shao und H. Han: *Spiny-porous platinum nanotubes with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation*. J. Mater. Chem. A, 3:1388–1391, 2015.
- [170] L. Tao, S. Dou, Z. Ma, A. Shen und S. Wang: *Simultaneous Pt deposition and nitrogen doping of graphene as efficient and durable electrocatalysts for methanol oxidation*. International Journal of Hydrogen Energy, X:1–7, 2015.
- [171] K. Yu, D. J. Groom, X. Wang, Z. Yang, M. Gumalla, S. C. Ball, D. J. Myers und P. J. Ferreira: *Degradation Mechanisms of Platinum Nanoparticle Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: The Role of Particle Size*. Chem. Mater., 26:5540–5548, 2014.
- [172] C. Mu, Y. Yu, R. Wang, K. Wu, D. Xu und G. Guo: *Uniform Metal Nanotube Arrays by Multistep Template Replication and Electrodeposition*. Advanced Materials, 16:1550–1553, 2004.
- [173] F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger: *Electroless synthesis of platinum and platinum-ruthenium nanotubes and their application in methanol oxidation*. Journal of Materials Chemistry, 21:6286–6291, 2011.
- [174] P. Divya und S. Ramaprabhu: *Platinum-graphene hybrid nanostructure as anode and cathode in proton exchange membrane fuel cells*. J. Mater. Chem. A., 2:4912–4918, 2014.
- [175] K. M. Kumar, B. K. Mandal und S. K. Tammina: *Green synthesis of nano platinum using naturally occurring polyphenols*. RCS Advances, 3:4033–4039, 2013.
- [176] M. N. Nadagouda und R. S. Varma: *Green and controlled synthesis of gold and platinum nanomaterials using vitamin B₂: density-assisted self-assembly of nanospheres, wires and rods*. Green Chemistry, 8:516–518, 2006.
- [177] H. Sakurai und M. Haruta: *Carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium, iron and zinc oxides*. Applied Catalysis A. General, 127:93–105, 1995.
- [178] J. Schwank: *Catalytic Gold Applications of elemental gold in heterogeneous catalysis*. Gold Bull., 16:103–110, 1983.
- [179] M. De Leo, F. C. Pereira, L. M. Moretto, P. Scopece, S. Polizzi und P. Ugo: *Towards a Better Understanding of Gold Electroless Deposition in Track-Etched Templates*. Chem. Mater., 19:5955–5964, 2007.
- [180] F. Maurer, J. Brötz, G. Miehe, S. Karim und H. Fuess: *Structural characterisation of textured gold nanowires*. Int. J. Nanotechnol., 8:855–867, 2011.
- [181] S. Karo, M. E. Toimil-Molares, F. Maurer, G. Miehe, W. Ensinger, J. Liu, T. W. Cornelius und R. Neumann: *Synthesis for gold nanowires with controlled crystallographic characteristics*. Appl. Phys. A, 84:403–407, 2006.

-
- [182] C.-Y. Chiu, P.-J. Chung, K.-U. Lao, C.-W. Liao und M. H. Huang: *Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction*. J. Phys. Chem. C, 116:23757–23763, 2012.
- [183] F. Maurer, J. Brötz, S. Karim, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann und H. Fuess: *Preferred growth orientation of metallic fcc nanowires under direct and alternating electrodeposition conditions*. Nanotechnology, 18:135709 (8pp), 2007.
- [184] M. Chirea, A. Freitas, B. S. Vasile, C. Ghitulica, C. M. Pereira und F. Silve: *Gold Nanowire Networks Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity*. Langmuir, 27:3906–3913, 2011.
- [185] H. Wang, Z. Dong und C. Na: *Hierarchical Carbon Nanotube Membrane-supported Gold Nanoparticles for Rapid Catalytic Reduction of p-Nitrophenol*. ACS Sustainable Chem. Eng., 1:746–752, 2013.
- [186] Z. Zhang, C. Shao, P. Zou, Zhang P, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, X. Li, C. Wang und Y. Liu: *In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Chem. Commun., 47:3906–3908, 2011.
- [187] I. K. Sen, K. Maity und S. S. Islam: *Green synthesis of gold nanoparticles using a glucan of an edible mushroom and study of catalytic activity*. Carbohydrate Polymers, 91:518–528, 2013.
- [188] Y. Zhang, S. Liu, W. Lu, L. Wang, J. Tian und X. Sun: *In situ green synthesis of Au nanostructures on graphene oxide and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Catal. Sci. Technol., 1:1142–1144, 2011.
- [189] A. Rajan, M. M. Kumari und D. Philip: *Shape tailored green synthesis and catalytic properties of gold nanocrystals*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 118:793–799, 2014.
- [190] X. Wu, C. Lu, W. Zhang, G. Yuan, R. Xiong und X. Zhang: *A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance*. J. Mater. Chem. A, 1:8645–8652, 2013.
- [191] K. Esumi, R. Isono und T. Yoshimura: *Preparation of PAMAM- and PPI-Metals (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol*. Langmuir, 20:237–243, 2004.
- [192] Y. Gao, X. Ding, Z. Zheng, X. Cheng und Y. Peng: *Template-free method to prepare polymer nanocapsules embedded with noble metal nanoparticles*. Chem. Commun., 0:3720–3722, 2007.
- [193] Y.-Y. Shen, Y. Sun, L.-N. Zhou, Y.-J. Li und E. S. Yeung: *Synthesis of ultrathin PtPdBi nanowire and its enhanced catalytic activity toward p-nitrophenol reduction*. J. Mater. Chem. A, 2:2977–2984, 2014.
- [194] G. Fu, X. Jiang, L. Ding, L. Tao, Y. Chen, Y. Tang, Y. Zhou, S. Wei, J. Lin und T. Lu: *Green synthesis and catalytic properties of polyallylamine functionalized tetrahedral palladium nanocrystals*. Applied Catalysis B: Environmental, 138-139:167–174, 2013.

-
- [195] J. Li, R. Yuan, Y. Chai, T. Zhang und X. Che: *Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at a glassy carbon electrode modified with polypyrrole nanowires and platinum hollow nanospheres*. *Microchim. Acta*, 171:125–131, 2010.
- [196] X. Liu, J. Zhang, S. Liu, Q. Zhang, X. Liu und D. K. Y. Wong: *Gold Nanoparticle Encapsulated-Tubular TiO₂ Nanocluster As a Scaffold for Development of Thiolated Enzyme Biosensors*. *Anal. Chem.*, 85:4350–4356, 2013.
- [197] F. P. Hu, Z. Wang, Y. Li, C. Li, X. Zhang und P. K. Shen: *Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultrahigh surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 177:61–66, 2008.
- [198] X. Xing, S. Cherevko und C.-H. Chung: *Porous Pd films as effective ethanol oxidation electrocatalysts in alkaline medium*. *Materials Chemistry and Physics*, 126:36–40, 2011.
- [199] D. H. Nagaraju und G. S. Suresh: *Green Chemistry Route to the Synthesis of Palladium Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Ethanol Fuel Cells Applications*. *ECS Electrochemistry Letters*, 1:F21–F23, 2012.
- [200] S. Dutta, C. Ray, A. Mondal, S. K. Mehetor, S. Sarkar und T. Pal: *Aromaticity driven interfacial synthesis strategy for porous platinum nanostructure: An efficient electrocatalyst for methanol and formic acid oxidation*. *Electrochimica Acta*, 159:52–60, 2015.
- [201] A. Maksic, Z. Rakocovic, M. Smiljanic, M. Nenadovic und S. Strbac: *Methanol oxidation on Pd/Pt(poly) in alkaline solution*. *Journal of Power Sources*, 273:724–734, 2015.
- [202] Y. Bi und G. Lu: *Control growth of uniform platinum nanotubes and their catalytic properties for methanol oxidation*. *Electrochemistry Communications*, 11:45–49, 2009.
- [203] P. Pozzilli und U. Mario: *Autoimmune Diabetes Not Requiring Insulin at Diagnosis (Latent Autoimmune Diabetes of the Adult Definition, characterization, and potential prevention)*. *Diabetes Care*, 24:1460–1467, 2001.
- [204] M. E. Craig, A. Hattersley und K. C. Donaghue: *Definition, epidemiology and classification of diabetes in children and adolescents*. *Pediatric Diabetes*, 10:3–12, 2009.
- [205] L. C. Clark Jr und C. Lyons: *Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery*. *Annals of the New York Academy of Science*, 102:29–45, 1962.
- [206] S. J. Updike und G. P. Hicks: *The Enzyme Electrode*. *Nature*, 214:986–988, 1967.
- [207] I. Becerik und F. Kadirgan: *The electrocatalytic properties of Palladium Electrodes for the Oxidation of D-Glucose in alkaline medium*. *Electrochimica Acta*, 37:2651–2657, 1992.
- [208] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes und G. Flèche: *Catalytic Oxidation of Glucose on Bismuth-Promoted Palladium Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 152:116–121, 1995.

-
- [209] M. Pasta, F. La Mantia und Y. Cui: *Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface*. *Electrochimica Acta*, 55:5561–5568, 2010.
- [210] M. Pasta, F. La Mantia und Y. Cui: *A new approach to glucose sensing at gold electrodes*. *Electrochemistry Communications*, 12:1407–1410, 2010.
- [211] J. Xie, S. Wang, L. Aryasomayajula und V. K. Varandan: *Platinum decorated carbon nanotubes for highly sensitive amperometric glucose sensing*. *Nanotechnology*, 18:065506 (9pp), 2007.
- [212] S. Badhulika, R. K. P. Rajesh, T. Terse und A. Mulchandani: *Nonenzymatic Glucose Sensor Based on Platinum Nanoflowers Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes-Graphene Hybrid Electrode*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143:547–554, 2010.
- [213] B. Seo und J. Kim: *Electrooxidation of Glucose at Nanoporous Gold Surfaces: Structure Dependent Electrocatalysis and Its Application to Amperometric Detection*. *Electroanalysis*, 22:939–945, 2010.
- [214] Y.-G. Zhou, S. Yang, Q.-Y. Qian und X.-H. Xia: *Gold nanoparticles integrated in a nanotube array for electrochemical detection of glucose*. *Electrochemistry Communications*, 11:216–219, 2009.
- [215] L. Y. Chen, X. Y. Lang, T. Fujita und M. W. Chen: *Nanoporous gold for enzyme-free electrochemical glucose sensors*. *Scripta Materialia*, 65:17–20, 2011.
- [216] F. Xu, K. Cui, Y. Sun, C. Guo, Z. Liu, Y. Zhang, Y. Shi und Z. Li: *Facile synthesis of urchin-like gold submicrostructures for nonenzymatic glucose sensing*. *Talanta*, 82:1845–1852, 2010.
- [217] T.-M. Cheng, T.-K. Huang, H.-K. Lin, S.-P. Tung, Y.-L. Chen, C.-Y. Lee und H.-T. Chiu: *(110)-Exposed Gold Nanocoral Electrode as Low Onset Potential Selective Glucose Sensor*. *Applied Materials and Interfaces*, 2:2775–2780, 2010.
- [218] H. Shu, L. Cao, G. Chang, H. He, Y. Zhang und Y. He: *Direct Electrodeposition of Gold Nanostructures onto Glassy Carbon Electrodes for Non-enzymatic Detection of Glucose*. *Electrochimica Acta*, 132:524–532, 2014.
- [219] Z. Li, X. Wang, G. Wen, S. Shuang, C. Dong, M. Cm. Paau und M. M. F. Chio: *Application of hydrophobic palladium nanoparticles for the development of electrochemical glucose biosensor*. *Biosensors and Bioelectronics*, 26:4619–4623, 2011.
- [220] X. Chen, Z. Cai, Z. Lin, T. Jia, H. Liu, Y. Jiang und X. Chen: *A novel non-enzymatic ECL sensor for glucose using palladium nanoparticles supported on functional carbon nanotubes*. *Biosensors and Bioelectronics*, 24:3475–3480, 2009.
- [221] Q. Zeng, J.-S. Cheng, X.-F. Liu, H.-T. Bai und J.-H. Jiang: *Palladium nanoparticle/chitosan-grafted graphene nanocomposite for construction of a glucose biosensor*. *Biosensors and Bioelectronics*, 26:3456–2463, 2011.
- [222] L. Meng, J. Jin, G. Yang, T. Lu, H. Zhang und C. Cai: *Nonenzymatic Electrochemical Detection of Glucose Based on Palladium-Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Nanostructures*. *Anal. Chem.*, 81:7271–7280, 2009.

-
- [223] X. Yu, L. Zhuang, S. Yang, Z. Yang, X. Song und B. Ding: *Sintering improved porous palladium nanoparticle membrane self-assembled at water/pentranol interface for nonenzymatic glucose sensor*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 372:22–27, 2010.
- [224] M. F. Hossain und J. Y. Park: *Palladium nanoparticles on electrochemically reduced chemically modified graphene oxide for non-enzymatic biomolecular sensing*. RSC Advances, 3:16109–16115, 2013.
- [225] D. Rathod, C. Dickinson, D. Egan und E. Dempsy: *Platinum nanoparticle decoration of carbon materials with applications in non-enzymatic glucose sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 143:547–554, 2010.
- [226] J. Cui, W. He, H. Liu, S. Liao und Y. Yue: *Ordered hierarchical mesoporous anatase TiO₂ from yeast biotemplates*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces., 74:274–278, 2009.
- [227] N. L. Rosi, C. S. Thaxton und C. A. Mirkin: *Control of Nanoparticle Assembly by Using DNA-Modified Diatom Templates*. Angew. Chem., 116:5616–5619, 2004.
- [228] M. L. Gorzny, A. S. Walton, M. Wnek, P. G. Stockley und S. D. Evans: *Four-probe electrical characterization of Pt-coated TMV-based nanostructures*. Nanotechnology, 19:165704 (5pp), 2008.
- [229] R. J. Tseng, C. Tsai, L. Ma, J. Ouyang, C. S. Ozkan und Y. Yang: *Digital memory devices based on tobacco mosaic virus conjugated with nanoparticles*. Nature Nanotechnology, 1:72–77, 2006.
- [230] M. Young, D. Willits, M. Uchida und T. Douglas: *Plant Viruses as Biotemplates for Materials and Their Use in Nanotechnology*. Annu. Re. Phytopathol., 46:361–384, 2008.
- [231] X. Li, T. Fan, Z. Liu, J. Ding, Q. Guo und D. Zhang: *Synthesis and hierarchical pore structure of biomorphic manganese oxide derived from woods*. Journal of the European Ceramic Society, 26:3657–3664, 2006.
- [232] Z. Liu, T. Fan, W. Zhang und D. Zhang: *The synthesis of hierarchical porous iron oxide with wood*. Microporous and Mesoporous Materials., 85:82–88, 2005.
- [233] B. Sun, T. Fan und D. Zhang: *Porous TiC Ceramics Derived from Wood Templates*. Journal of Porous Materials., 9:275–277, 2002.
- [234] P. S. Devi, S. Banerjee, S. R Chowdhury und G. S. Kumar: *Eggshell membrane: a natural biotemplate to synthesize fluorescent gold nanoparticles*. RSC Advances., 2:11578–11585, 2012.
- [235] B. Li, J. Zhou, R. Zong, M. Fu, Y. Bai, L. Li und Q. Li: *Ordered Ceramic Microstructures from Butterfly Bio-template*. J. Am. Ceram. Soc., 89:2298–2300, 2006.
- [236] B. Sun, T. Fan, J. Xu und D. Zhang: *Biomorphic synthesis of SnO₂ microtubules on cotton fibers*. Materials Letters, 59:2325–2328, 2005.
- [237] T. Fan, B. Sun, J. Gu, D. Zhang und L. W. M. Lau: *Bioamorphic Al₂O₃ fibers synthesized using cotton as bio-templates*. Scripta Materialia, 53:893–897, 2005.

-
- [238] G. Xiao, X. Huang, X. Liao und B. Shi: *One-Pot Facile Synthesis of Cerium-Doped TiO₂ Mesoporous Nanofibers Using Collagen Fiber As the Biotemplate and Its Application in Visible Light Photocatalysis*. J. Phys. Chem. C, 117:9739–9746, 2013.
- [239] P. Mishra, R. S. Yadav und A. C. Pandey: *Controlled growth of flower-like, rod-like, and snowflake-like ZnO nanostructures using agarose as biotemplate and its photoluminescence property*. Struct. Chem., 22:1281–1286, 2011.
- [240] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink und A. Bohn: *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Angew. Chem. Int. Ed., 44:3358–3393, 2005.
- [241] K. A. Athanasiou, G. G. Niederauer und C. M. Agrawal: *Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactid acid/polyglycolic acid copolymers*. Biomaterials, 17:93–102, 1996.
- [242] Y. Tokiwa und B. P. Calabia: *Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 72:244–251, 2006.
- [243] R. Auras, B. Harte und S. Selke: *An Overview of Polylactides as Packaging Materials*. Marcomol. Biosci., 4:835–864, 2004.
- [244] J. R. Dorgan, H. J. Lehermeier, L.-L. Palade und J. Cicero: *Polylactides: Properties and Prospects of an Environmentally Benign Plastic from Renewable Resources*. Marcomol. Symp., 175:55–66, 2001.
- [245] A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, B. H. Lunelli, A. L. Jardini und R. M. Filho: *Poly-lactid acid synthesis for application in biomedical devices- A review*. Polym. Degrad. Stab., 80:403–419, 2003.
- [246] A. K. Sutar, T. Maharana, S. Dutta, C.-T. Chen und C.-C. Lin: *Ring-opening polymerization by lithium catalysts: An overview*. Chem. Soc. Rev., 39:1724–1746, 2010.
- [247] B. Gupta, N. Revagade und J. Hilborn: *Poly (lactic acid) fiber: an overview*. Prog. Polym. Sci., 32:455–482, 2007.
- [248] R. E. Dumright, P. R. Gruber und D. E. Henton: *Polylactic acid technology*. Adv. Mater., 12:1841–1846, 2000.
- [249] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner und P. R. Gruber: *Application of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production*. Polym. Degrad. Stab., 80:403–419, 2003.
- [250] Hiljanen-Vainio, M., P. Varpomaa, J. Seppälä und Törmälä P.: *Modification of poly(l-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behavior*. Macromol. Chem. Phys., 197:1503–1523, 1996.
- [251] A. V. Janorkar, A. T. Metters und D. E. Hirt: *Modification of poly(l-lactides) films: enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process*. Macromolecules, 37:9151–9159, 2004.
- [252] K. J. L. Burg, W. D. Holder Jr, C. R. Culberson, R. J. Beiler, K. G. Greene und A. B. Loeb sack: *Parameters affecting cellular adhesion to polylactide films*. J. Biomater. Sci. Polym. Ed., 10:149–161, 1999.
-

-
- [253] B. D. Ratner: *Surface modification of polymers: chemicals, biological and surface analytical challenges*. Biosensors and Bioelectronics, 10:797–804, 1995.
- [254] F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger: *Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel-boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts*. Journal of Power Sources, 222:243–252, 2013.
- [255] E.-M. Felix, M. Antoni, I. Pause, S. Schaefer, U. Kunz, N. Weidler, F. Muench und W. Ensinger: *Template-based synthesis of metallic Pd nanotubes by electroless deposition and their use as catalysts in the 4-nitrophenol model reaction*. Green Chemistry, 18:558–564, 2016.

Anhang

A1 Bestimmung Texturkoeffizient

Tabelle 6.1: Gemessene Intensitäten für den Oberflächenfilm und Wandstruktur der Au Katalysatoren im Vergleich zur Literatur.

Ebene	I_{gem} mit Oberflächenfilm	I_{gem} ohne Oberflächenfilm	Literaturwert
111	100	100	100
200	28	23	52
220	26	15	32
311	19	12	36
222	4	2	12

A2 REM Aufnahmen von Cu₂ und Ag NPs

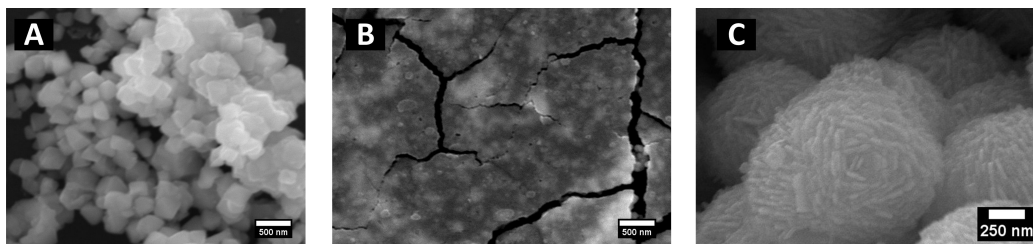


Abbildung 6.1: REM Aufnahmen von grünen Cu₂O NPs, einem Cu₂O Film und Ag NPs; ((A) Cu₂O NPs (B)) Cu₂O Film und (C) Ag NPs.

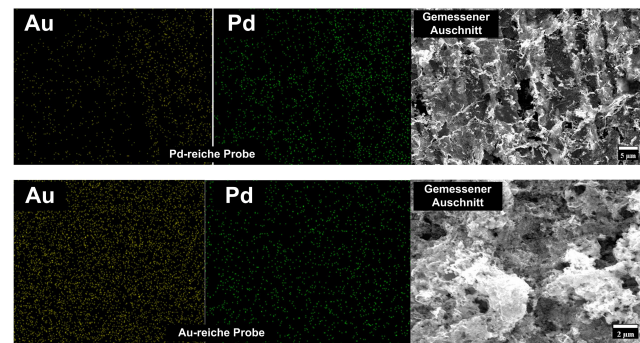


Abbildung 6.2: EDX Flächenmessungen der Pd-Au Legierungen der in rechts gezeigten REM Aufnahmen der jeweiligen Probe; ((oben) Pd-reicher Metall Film und (unten)) Au-reicher Metall Film.

A4 Lebenslauf

Eva-Maria Felix

E-Mail: felix@ma.tu-darmstadt.de

Schulbildung

08/1994 - 07/1988 Grundschule am Weilbach, Flörsheim-Weilbach

08/1998 - 06/2007 Graf-Stauffenberg-Gymnasium Flörsheim am Main

Studium

10/2007 - 03/2011 Bachelor of Science in Chemie an der Technische Universität Darmstadt

04/2011 - 10/2012 Master of Science in Chemie an der Technische Universität Darmstadt

Promotion

11/2012 - 02/2016 Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaften



Abbildungsverzeichnis

2.1	Einteilung der Reagenzien für Synthesen zur Verwendung in einer grünen Synthese	15
2.2	Syntheseschritte der stromlosen Metallabscheidung.	17
2.3	Synthese von Polycarbonat aus Bisphenol A und Phosgen.	19
2.4	Basische Verseifung von Polycarbonat mit Natronlauge zur Aufweitung der Ionenspuren zu Poren.	20
2.5	Darstellung des Verhältnisses der Ätzraten des ungeschädigten Substrates und der Ionenspur zur Berechnung des Öffnungswinkel der Poren.	21
2.6	Sensibilisierung und Aktivierung der Polycarbonat Folie.	22
2.7	Verlauf der Metallabscheidung in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit.	25
2.8	Mechanismus der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol an der Oberfläche eines Nanopartikels. .	28
2.9	Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol.	29
2.10	Charakterisierung des Reaktionsverlauf von 4-Nitrophenol.	30
2.11	Elektrochemische Auswertung zur Bestimmung der aktiven Oberfläche von Palladium und Platin.	32
2.12	Cyclovoltammogramme der Oxidation von Ethanol und Methanol.	35
2.13	Elektrochemische Charakterisierung des Au Katalysators in der H ₂ O ₂ Sensorik.	39
2.14	REM Aufnahmen zur Charakterisierung der Au NTs.	42
2.15	Charakterisierung der synthetisierten Au NTs mit einer grünen Abscheidungslösung nach Variation der Reaktionszeit.	43
2.16	TEM Charakterisierung der synthetisierten Au NTs mit einer grünen Abscheidungslösung.	44
2.17	Charakterisierung durch EDX und ICP-OES Messungen der grünen synthetisierten Au NTs.	45
2.18	REM Aufnahmen der Au Filme der ICP-OES Messungen	46
2.19	Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der stromlosen Metallabscheidung nach einer optimalen Aktivierung.	47
2.20	Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der stromlosen Metallabscheidung nach einer nicht optimalen Aktivierung.	48
2.21	UV-Vis Spektren der untersuchten Templatproben zur quantitativen Bestimmung der Keimdichte an Ag Keimen auf der Oberfläche	50
2.22	Charakterisierung von grünen Au NTs	51
2.23	Charakterisierung von grünen Au NTs mit unterschiedlichen Aminosäuren als Komplexbildner	53
2.24	REM Aufnahmen von homogenen Pd NTs mit L-Glutamin als Komplexbildner.	55
2.25	EDX Spektrum der Pd NTs; Auswertung der ICP-OES Messung und Röntgendiffraktogramm.	56
2.26	REM Aufnahmen der Pd Filme der ICP-OES Proben.	57
2.27	XPS Spektren zur Überprüfung auf vorhandenes Palladiumchlorid.	58

2.28 Röntgendiffraktogramm der grünen Pd NTs.	59
2.29 REM Aufnahmen von Pt NTs.	61
2.30 TEM Aufnahmen von Pt NTs.	61
2.31 Röntgendiffraktogramm und EDX Spektrum der grünen Pt NTs.	62
2.32 REM und EDX Charakterisierung des Au Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion.	64
2.33 Schematische Darstellung der einfallenden Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Kristallstruktur der Au Katalysator Membran.	65
2.34 Röntgendiffraktogramme der Au Katalysator Membran mit und ohne Oberflächenfilm.	66
2.35 TEM Aufnahmen des Au Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion.	67
2.36 Auswertung der katalytischen Aktivität von Au Nanoröhren in der Reduktion von 4-Nitrophenol.	68
2.37 REM und EDX Charakterisierung des Pd Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion.	72
2.38 Röntgendiffraktogramm der Pd Katalysator Membran.	74
2.39 TEM Charakterisierung des Pd Katalysators für die 4-Nitrophenol Reduktion.	74
2.40 Auswertung der katalytischen Aktivität von Pd Nanoröhren in der Reduktion von 4-Nitrophenol.	75
2.41 Elektrochemische Charakterisierung der porösen und geschlossenen Au Nanoröhren sowie kommerzieller Au Nanopartikel	79
2.42 Elektrochemische Charakterisierung der grünen Au Nanoröhren.	81
2.43 Elektrochemische Bestimmung der aktiven Oberfläche von Palladium Katalysatoren.	85
2.44 Ethanol Oxidation durch unterschiedliche Pd Katalysatoren.	87
2.45 Elektrochemische Bestimmung der aktiven Oberfläche von Pt Katalysatoren und Methanol Oxidation.	90
3.1 Chemische Umsetzung von Glucose zur Gluconsäure über die Zwischenstufe des Lactons.	94
3.2 Glucose Oxidation an Platin in der Wasserstoffregion bei pH 7,5.	97
3.3 Glucose Oxidation an Platin in der Doppelschichtregion bei pH 7,5.	98
3.4 Glucose Oxidation an Platin im alkalischen Medium.	98
3.5 Glucose Oxidation an Pd im alkalischen Medium.	99
3.6 Theoretisches Modell der Glucose Oxidation an Au im alkalischen Medium.	100
3.7 REM Aufnahmen der Metall Nanostrukturen in der Glucose Oxidation.	101
3.8 Elektrochemische Charakterisierung der grünen Au NTs als Glucose Sensor.	102
3.9 Elektrochemische Charakterisierung der grünen Au NPs als Glucose Sensor.	104
3.10 Elektrochemische Charakterisierung der grünen Pd NTs als Glucose Sensor.	105
3.11 Elektrochemische Charakterisierung der grünen Pd NTs und Pt NTs im alkalischen Medium als Glucose Sensor.	107
4.1 Lichtmikroskop Aufnahmen von Au beschichteten Biotemplaten.	110
4.2 WD-RFA Spektrum der Au beschichteten Biotemplate.	111
4.3 Syntheschema zur Herstellung von Polylactid.	113

4.4	REM Aufnahmen von Metall Filmen auf unbestrahlten Polylactid Folien.	114
4.5	UV-Vis Spektren der Polylactid und Polycarbonat Folie nach grüner Aktivierung.	115
4.6	SRIM Simulationen der Bestrahlung von Polylactid Folien mit Au- und I-Ionen.	116
4.7	REM Aufnahmen der Ergebnisse einer Beschichtung von bestrahlten und geätzten Polylactid Folien mit Au und Pd.	118
6.1	REM Aufnahmen von grünen Cu ₂ O NPs, einem Cu ₂ O Film und Ag NPs.	155
6.2	EDX Flächenmessungen der Pd-Au Legierungen.	156



Tabellenverzeichnis

2.1	Die 12 Prinzipien der Grünen Chemie.	13
2.2	Einteilung der Lösungsmittel bezüglich ihrer Verwendbarkeit in <i>grünen</i> Synthesen.	14
2.3	Gegenüberstellung der grünen Sensibilisierungs- und Aktivierungslösung mit der konventionellen Sensibilisierungs- und Aktivierungslösung.	49
2.4	Au Katalysatorsysteme in der 4-Nitrophenol Reduktion.	70
2.5	Gegenüberstellung verschiedener Pd Katalysatorsysteme für die Umsetzung von 4-Nitrophenol.	76
2.6	Charakteristika der getesteten Au Nanostrukturen in der Wasserstoffperoxid Sensorik.	82
2.7	Charakteristika von Au Nanostrukturen in der Wasserstoffperoxid Detektion.	84
2.8	Charakteristische Werte für die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Palladium Katalysatoren.	86
2.9	Erhaltene Stromdichten der Ethanol Oxidation bei -0,65 V vs. Hg Hg ₂ SO ₄ durch Palladium Katalysatoren.	87
2.10	Charakteristika der Pd Nanostrukturen in der Ethanol Oxidation.	88
2.11	Charakteristische Werte für die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Platin Katalysatoren.	91
2.12	Charakteristika der Pt Nanostrukturen in der Methanol Oxidation.	92
4.1	Versuchsreihe zum Test der Beständigkeit der unbestrahlten PLA Folie.	117
5.1	Herstellung von Legierungen mit Hilfe der grünen Chemie.	124
6.1	Gemessene Intensitäten für den Oberflächenfilm und Wandstruktur der Au Katalysatoren im Vergleich zur Literatur.	155



Abkürzungsverzeichnis

α	Öffnungswinkel
1D	eindimensional
3D	3 Dimensional
4-AP	4-Aminophenol
4-NP	4-Nitrophenol
%	Prozent
a	Absorbanz zu einem bestimmten Zeitpunkt
a_0	Absorbanz zum Zeitpunkt $t = 0$
AE-Faktor	Atom Economy Faktor
AG	Arbeitsgemeinschaft
b	Geschwindigkeit des Ions relativ zum Licht
c	konkav
c_t	Konzentration des Reaktanden zu einem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion
cm	Einheit: Centimeter
cps	counts per second
CV	Cyclovoltammetrie
d.h.	das heißt
DFT	Dichte Funktional Theorie
E	Zellpotential
E	enzym-modifiziert
E_A	Aktivierungsenergie
E_0	Standardreduktionspotential
E-Faktor	Environmental Impact Factor
EASA	electrochemical active surface area
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EHS	Environmental Health and Safety
engl.	englisch
et al.	et alteri
F	Faraday Konstante
f	flach
GeV	Einheit: Gigaelektronenvolt
GO	Graphenoxid
GSI	Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung

h	Stunde
HCS	hohle Kohlenstoff Kugeln
$I_0(hkl)_i$	Referenzintensität der betrachteten Ebene
$I(hkl)_i$	gemessenen Intensität der gewünschten Ebene
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISO	Organisation for Standarization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
keV	Einheit Kiloelektronenvolt
kJ	Einheit: Kilojoule
LOD	Limit of Detection
M	Einheit: Mol pro Liter
M	Metall
m	Einheit: Meter
m	Masse des Ions
mA	Einheit: Milliampere
MeV	Einheit: Megaelektronenvolt
min	Einheit: Minute
mM	Einheit: Millimol pro Liter
mV	Einheit: Millivolt
N	Gesamtzahl der betrachteten Reflexe
NCs	Nanoketten
NFs	Nanoblumen
nm	Einheit: Nanometer
NPs	Nanopartikel
NRs	Nanostäbe
NTs	Nanoröhren
NWs	Nanostäbe
ox	Oxidationsmittel
p.a.	pro analysis
PAMAM	Poly(amidoamin)
PBS	<i>Phosphate buffered saline</i> (Phosphatpuffer in biologischer Kochsalzlösung)
PC	Polycarbonat
PLA	Polylactid
PPI	Poly(propylenimin)
puriss.	purissimum

PVP	Polyvinylpyrrolidin
Q_C	stoffspezifischer Konversationsfaktor
Q_S	Integral des Reduktionspeaks eines Elements
R	universelle Gaskonstante
r_{PC}	Ätzrate des Polycarbonats
r_{Spur}	Ätzrate der Ionenspur
red	Reduktionsmittel
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RGO	reduziertes Graphenoxid
rh	rhomboedrisch
RHE	Standard Wasserstoff Elektrode
s	Einheit: Sekunde
SAM	self-assembly monolayers
SCE	Saturated Calomel Electrode
SHE	Standard Wasserstoff Elektrode
SIS 18	Schwerionensynchrotron 18
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
T	Temperatur
t	Zeitpunkt
T_{hkl}	Texturkoeffizient
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TM	trade mark
TNCs	tetraedrische Nanokristalle
TOF	Turnover frequency
UNILAC	Universal Linear Beschleuniger
UV-Vis	Ultraviolett-Visible
V	Einheit: Volt
v	Geschwindigkeit
vgl.	vergleiche
vs.	versus
WD-RFA	Wellenlängen dispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie
XPS	Röntgenphotonenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z	Atom
z	Anzahl an der Zellreaktion übertragener Elektronen
D	rechtsdrehend

L linksdrehend
 μA Einheit: Mikroamper
 μC Einheit: Mikrocoulomb
 μL Einheit: Mikroliter
 μm Einheit: Mikrometer

Danksagung

In diesem Abschnitt möchte ich meinen Dank zum Ausdruck bringen.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger möchte ich für die Möglichkeit danken, dass ich meine Promotionsarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Besonders bedanken will ich mich für die Freiheit, die er mir gewährt hat. Er unterstützte mich beim Ausbau des Projektes und viele anregende Diskussionen trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Ich bedanke mich für die wunderbare Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens danken. Desweiteren möchte ich mich bei seinem Arbeitskreis bedanken, die mich während meinem Chemie Studium begleitet haben. In dieser Zeit habe ich viel mitgenommen, dass mir in meiner Promotion geholfen hat. Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Jörg Engstler, der mich all die Jahre unterstützt hat und von dem ich sehr viel gelernt habe.

Ich bedanke mich bei Frau Prof. Dr. Christina Trautmann und Herrn Prof. Ralph Krupke. Einen weiteren Dank möchte ich an die Arbeitsgruppen von Frau Prof. Dr. Christina Trautmann aus Darmstadt und Dr. Johannes von Borany aus Rossendorf richten, die die verwendeten Template in dieser Arbeit mit schweren Ionen bestrahlt und unserem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt haben.

Herrn Prof. Dr. Siegfried Neumann möchte ich für seine Unterstützung in meiner Karriereplanung danken. Die Gespräche mit Ihm haben mir sehr geholfen meinen Weg für die Zukunft zu finden und diesen auch zu verwirklichen.

Ich bedanke mich bei meinen Kollegen der Materialanalytik, die mich auch in angespannter und gestresster Laune ertragen.

Herrn Dr. Falk Muench für die Einarbeitung und die Unterstützung während meiner Zeit im Arbeitskreis.

Herrn Dr. Stefan Flege für sein organisatorisches Talent; ohne Sie wäre vieles nicht möglich.

Stephan Lederer, der für mich nach Rossendorf gefahren ist um dort die Polylactid Folien zu bestrahlen. Mit ihm hatte ich auch die Ehre das Röntgenfluoreszenz Praktikum zu betreuen und auf den immer Verlass war.

Brunhilde Thybusch für die Einarbeitung am REM und ihr offenes Ohr. Es war schön während dieser Zeit eine langjährige Freundin an der Seite zu haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Kollegin Sandra Schäfer und meinem Kollegen Markus Antoni. Jederzeit gewährten beide mich während meiner Arbeit unterstützten. Durch viele Diskussionen kamen kreative Ideen zustande. Zusammenarbeit mit euch war einfach großartig!

Ich hatte das Glück mit zuverlässigen Menschen zusammen zuarbeiten, die für mich spezielle Messungen und Auswertungen gemacht haben. Frau Renate Benz danke ich für die ICP-OES Messungen, Frau Ulrike Kunz für die TEM Messungen, Frau Natascha Weidler für die XPS Messungen und Herrn Dr. Joachim Brötz und Herrn Jean-Christophe Jaud für die XRD Messungen. Ich bin ihnen sehr dankbar, dass sie diese Messungen in kürzester Zeit möglich gemacht haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich zu dem Menschen gemacht haben, der ich jetzt bin.

Meinen Freunden, Ina, Sandra und Kai, danke ich für die wunderschöne Studienzeit und die Unterstützung auch außerhalb der Universität. Ihr wart auch in schweren Zeiten an meiner Seite und habt mir geholfen. Ich werde nie vergessen, was wir erlebt haben. Ich bin stolz so wunderbare Menschen als Freunde zu haben.

Ich möchte meiner Mama, Schwester, Oma und Onkel danken. Ohne ihre Unterstützung während meines Studiums hätte ich dieses nicht so gut absolvieren und meinen Traum verwirklichen können. Einen ganz besonderen Dank gilt meiner Schwester, die mit mir eine schwierige Latex-Schülerin hatte.